

Vierpunktmessungen an freistehenden Nanodrähten mit einem Multispitzen- Rastertunnelmikroskop

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Weihong Zhao

bei der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Gutachter:

Prof. Dr. Thomas Hannappel, Technische Universität Ilmenau

Prof. Dr. Heiko O. Jacobs, Technische Universität Ilmenau

Dr. Werner Prost, Universität Duisburg-Essen

Tag der Einreichung: 17. 07. 2016

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16. 03. 2017

Ilmenau 2017

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	6
1.1	Motivation	6
1.2	Aufgabenstellung	8
2	Experimenteller Aufbau und Charakterisierungsmethoden.....	10
2.1	Metallorganische Gasphasenabscheidung (MOCVD).....	10
2.2	Ultrahochvakuum-Transfersystem	11
2.3	Photoelektronenspektroskopie (XPS).....	12
2.4	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED).....	16
2.5	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer (FTIR)	17
2.6	Rastertunnelmikroskop (STM).....	19
2.7	Rasterkraftmikroskop (AFM).....	25
3	Präparation der Si(111)-Oberfläche zur Herstellung von Quasi-Substraten	26
3.1	Motivation und Themen	26
3.2	Experimentelle Durchführung	27
3.3	Ergebnisse und Diskussion.....	28
3.3.1	Entfernung der Oxidschicht und Verunreinigungen.....	28
3.3.2	Oberflächenterminierung mit Wasserstoff	29
3.3.3	Oberflächenmorphologie	31
3.3.4	Oberflächenrekonstruktion	32
3.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	33
4	Präparation der GaP/Si(111)-Quasi-Substrate.....	35
4.1	Präparation der GaP(111)-Substrate	36
4.2	Homoepitaktisches Wachstum von GaP(111)B-Substraten	38
4.3	Heteroepitaktisches Wachstum von GaP/Si(111)-Substraten	40
4.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	42
5	Multispitzen-Messungen an freistehenden GaAs-Nanodrähten	43
5.1	Wachstum der GaAs-Nanodrähte mittels MOCVD	44
5.2	Experimenteller Aufbau von Multispitzen-Rastertunnelmikroskop.....	47
5.2.1	Ultrahochvakuum-Kammer	49
5.2.2	Rasterelektronenmikroskop (REM).....	53
5.2.3	Aufbau von Multispitzen-Rastertunnelmikroskop	55
5.2.4	Tunnelspitzen.....	57
5.2.5	Messelektronik.....	59

5.2.6	KoalaDrive.....	60
5.3	Vierpunktmessung.....	61
5.4	Vierpunktmessung an freistehenden Nanodrähten.....	63
5.5	Oberflächenbandverbiegung der Nanodrähte.....	64
5.6	Modell zum Berechnen der Raumladungszone.....	66
5.7	Mit zwei Temperaturstufen präparierte p-GaAs-Nanodrähte.....	69
5.7.1	p-GaAs-Nanodrähte auf n-GaP(111)B-Substraten.....	70
5.7.2	p-GaAs-Nanodrähte auf n-GaAs(111)B-Substraten.....	72
5.7.3	p-GaAs-Nanodrähte auf p-GaAs(111)B-Substraten.....	74
5.8	Mit konstanter Temperatur präparierte p-GaAs-Nanodrähte auf n-GaP(111)B-Substraten in der Anlage ohne Push-Leitung.....	76
5.9	Mit konstanter Temperatur präparierte p-GaAs-Nanodrähte in der Anlage mit Push-Leitung.....	79
5.9.1	p-GaAs-Nanodrähte auf n-GaP(111)B-Substraten.....	79
5.9.2	p-GaAs-Nanodrähte auf p-GaAs(111)B-Substraten.....	80
5.10	Zusammenfassung und Ausblick.....	82
6	Multispitzen-Messungen an freistehenden porösen Si-Nanodrähten.....	83
6.1	Motivation und Themen.....	83
6.2	Präparation der porösen Silizium-Nanodrähten.....	84
6.3	Ergebnisse und Diskussion.....	86
6.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	90
	Danksagung.....	102
	Eigenständigkeitserklärung.....	103

Abstract

This work describes preparative conditions for the nanowire growth, the commissioning of the multi-tip scanning tunneling microscope (MTSTM) for electrical characterization and initial experiments of nanowire samples with subsequent analysis.

First of all, process parameters for preparation of Si(111) and GaP(111) substrates by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) were studied. The Si(111) surface was entirely free of oxide and other contaminations after annealing process. FTIR measurements showed that the prepared Si(111) surface had been hydrogen terminated by the interaction with the hydrogen carrier gas. Ex-situ AFM measurement turned out that the wet chemical pretreatment had reduced the surface roughness and left atomic flat surface with well-defined steps on it.

Subsequently, the homo-epitaxial growth and surface morphology of GaP(111) substrates in CVD environment were studied. After annealing process, signs of remaining oxide and other contaminations could not be found by XPS within its detection limit. GaP(111) with A-type and B-type polarities, featuring (2x2) and (1x1) surface reconstruction respectively, can be identified using LEED pattern. Using high V / III ratio, lower growth rate and lower temperature, the surface roughness of GaP(111)B substrate can be greatly reduced, which is essential for subsequent growth of vertical nanowires.

A dedicated multi-tip scanning tunneling microscope (MTSTM) with a scanning electron microscope (SEM) was built up and put into operation. While using four tips as nanoprobbers, four-point measurements were applied to determine the resistance along the nanowire. With the integrated SEM, the nanoprobbers can be in-situ positioned on nanowires. Compared with conventional lithographic method, MTSTM can provide resistance profile with high spatial resolution and save significant time in measuring on freestanding nanowires, since nanowires are not needed to be removed from the surface and be pretreated.

Several freestanding p-doped GaAs nanowires on different substrates were prepared by vapor-liquid-solid (VLS) method in MOCVD environment. The electrical measurements revealed insufficient dopant incorporation at the root of the GaAs-nanowires.

The last chapter deals with the electrical characterization of porous silicon nanowires with MTSTM. Unlike GaAs nanowires, the porous Si nanowires were prepared by etching the substrate. The nanowires had an extremely high density, which made the four-point measurement challenging. For the first time, it has succeeded to investigate the conductivity of freestanding porous Si / c-Si nanowires using MTSTM. The measurements showed similar values of resistance in comparison with the literature reference about layer-by-layer system. Furthermore, four-point measurements over the porous-Si / crystalline-Si junction showed a diode characteristic.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird die Schaffung der präparativen Voraussetzungen für das Nanodrahtwachstum, die Inbetriebnahme des komplexen MTSTMs für Nanodraht-Charakterisierung und erste Experimente mit anschließenden Analysen an ersten Proben vorgestellt.

Zunächst wurden entsprechende Prozessparameter für Präparation von Si(111)- und GaP(111)-Substraten mittels metallorganischen Gasphasenabscheidung (MOCVD) - Verfahren etabliert. Si(111)-Substrate wurden durch Annealingsprozess komplett von Oxidschicht sowie allen anderen Verunreinigungen befreit und mit Wasserstoff terminiert. Mittels AFM-Untersuchung wurde eine Verringerung der Rauheit durch nasschemische Vorbehandlung nachgewiesen. GaP(111)-Substrate wurden ebenfalls mittels MOCVD präpariert, um Oxide und Verunreinigungen zu entfernen. Mittels LEED-Untersuchung ließ sich die Oberflächenpolarität von GaP(111) in A-Typ mit (2x2)-Oberflächenrekonstruktion und B-Typ mit (1x1) unterscheiden. Mit sehr hohem V/III Verhältnis, niedriger Wachstumsrate und niedrigerer Temperatur konnte die Oberflächenrauheit von GaP(111)B, der für Wachstum vertikaler Nanodrähte notwendig ist, bei homoepitaktischem Wachstum stark gesenkt werden.

Ein speziell angefertigtes Multispitzen-Rastertunnelmikroskop (MTSTM) mit einem Rasterelektronenmikroskop wurde für diese Arbeit in Betrieb genommen. Mit MTSTM ist es möglich, bis zu vier STM-Spitzen in-situ kontrolliert und kollisionsfrei an Nanostrukturen anzunähern und eine Anordnung für eine Vierpunktmessung zur Bestimmung des Widerstands zu realisieren. Die freistehenden Nanodrähte wurden im Ultrahochvakuum zerstörungsfrei mit hoher Auflösung und geringem Aufwand untersucht, verglichen mit herkömmlicher lithografischer Methode.

Erste Experimente an Proben mit freistehenden p-dotierten GaAs-Nanodrähten, die im vapor-liquid-solid (VLS) Prozess mit konstanter Temperatur bzw. zwei Temperaturstufen in MOCVD mit/ohne Push-Leitung präpariert wurden, wurden durchgeführt. Dabei wurden p-GaAs-Nanodrähte auf n-GaP(111)B-, n-GaAs(111)B- sowie p-GaAs(111)B-Substrat zur elektrischen Charakterisierung untersucht und ausgewertet. Es wurde experimentell herausgefunden und nachgewiesen, dass unzureichende Vorsättigung mit Dotierstoff eine ausgebreitete Verarmungszone im Sockelbereich des Nanodrahts verursachte, die man sonst mit lithografisch kontaktierten Einzeldrähten so nicht ermittelt hätte.

Darüber hinaus ist es zum ersten Mal gelungen, die Leitfähigkeit freistehender porösen Si/c-Si-Nanodrähte durch MTSTM zu untersuchen. Die festgestellte Diodencharakteristik über den porösen Si/c-Si-Übergang stimmt mit dem Ergebnis an planarer Probe mit poröser Si-Schicht auf c-Si-Substrat sehr gut überein.

1 Einführung

1.1 Motivation

Um die globale Erwärmung einzudämmen und den ständig erhöhten Energiebedarf zu decken, müsste die Wärme- und Stromerzeugung aus fossilen Energieträgern durch erneuerbare Energiequellen ersetzt werden. Gemäß dem Zitat von Franz Alt „Die Sonne schickt uns keine Rechnung“ ist die Photovoltaik (PV) eine der aussichtsreichsten Maßnahmen, um den Anteil erneuerbarer Energie zu erhöhen.

Zur Gewinnung von Strom mittels Solarenergie werden Solarzellen benötigt, welche aus verschiedenen Halbleitermaterialien bestehen können. Silizium als das zweithäufigste Element der Erdkruste ist in ausreichenden Mengen vorhanden und ist das gängigste und am häufigsten verwendete Halbleitermaterial zur Solarzellenherstellung. Die Verarbeitung des Materials ist umweltverträglich und zeigt aufgrund seiner hohen Zuverlässigkeit eine sehr lange Nutzungsdauer von mehreren Jahren.

Ein entscheidender Faktor bei der Materialauswahl ist die Effizienz der Solarzellen. Für jede Einfach-Solarzelle gilt das Shockley-Queisser-Limit [1], in dem nur die Annahme gemacht wird, dass alle Rekombination strahlend ist. William Shockley und Hans Queisser haben in den 1960er-Jahren herausgefunden, dass eine Einfach-Solarzelle nie mehr als rund ein Drittel (33,7%) der einfallenden Energie (Sonnenlicht) in elektrischen Strom umwandeln kann. Bei Lichtbestrahlung können Photonen mit Energien größer als Bandlückenenergie absorbiert werden. Ladungsträger werden ins Leitungsband angeregt, wenn die Wellenlänge des Lichts ausreichend klein ist. Verluste entstehen dadurch, dass die Differenz zwischen Photonenenergie und Bandlückenenergie durch Thermalisierung [2] verloren geht. Für eine Einfachzelle liegt wohl das Optimum der Bandlücke bei ca. 1,4 eV, also in etwa der Bandlücke von GaAs. Die Si-Solarzelle liegt sehr nahe am Optimum der Bandlücke für eine Einfachzelle (bei AM1.5). Das Maximum des solaren Spektrums ist allerdings nicht direkt ausschlaggebend, es muss vielmehr das gesamte Spektrum betrachtet werden. Die im Labor hergestellte einkristalline Silizium-Solarzelle, die sich Dank der Fortschritte der Halbleiterindustrie kostengünstig produzieren lässt, hat heutzutage eine Effizienz von 25,1 % [3].

Eine gute Alternative ist die sogenannte Mehrschicht-Solarzelle, die auf einer Kombination mehrerer Halbleitermaterialien mit unterschiedlichen Bandlücken basieren. Im Vergleich zu Silizium-Solarzellen können Mehrfach-Solarzellen das Sonnenspektrum verschiedener Wellenlänge abdecken und das Sonnenlicht effizient absorbieren [4]. Die Bandlücke der Verbindungshalbleiter können durch Anpassung der Materialzusammensetzung variiert werden [5]. Beruhend auf diesem Prinzip wurde bei einer Vierfach-Solarzelle ein Rekordwirkungsgrad von 44,7% erreicht [4].

Auf Grund der schlechteren Materialverfügbarkeit und teuren Herstellungskosten der hierbei verwendeten III/V Halbleiter werden Mehrfachsolarzellen trotz ihrer höheren Wirkungsgrade bisher neben der Weltraum-Anwendung ausschließlich in terrestrischen Konzentrator-Systemen verwendet. Dabei wird das einfallende Licht durch Spiegel- oder Linsensysteme (Fresnel-Linse) gebündelt und auf die winzigen Hochleistungszellen, die mehrere aktive Schichten haben, konzentriert. Der Marktanteil konzentrierender Photovoltaik in der terrestrischen Anwendung ist derzeit noch gering.

Um weitere Märkte zu erschließen, ist eine Reduktion der Solarzellenkosten bei gleichzeitig hohen Wirkungsgraden durch technologische Weiterentwicklung von zentraler Bedeutung. Ein Ansatz, der auch an der TU Ilmenau verfolgt wird, ist die Kombination von III/V Materialien mit den kostengünstigen Silizium-Substraten. Hierbei dienen GaP-basierte Materialien auf Si(100)-Substraten als Ausgangspunkt für das Wachstum von planaren Mehrfach-Solarzellen auf Silizium.

Parallel zu der intensiven Forschungsaktivität an Wachstum der planaren Schichten hat sich die Forschung an neuartigen Strukturen wie Nanodrähten im letzten Jahrzehnt rasant zu einem eigenständigen Forschungsgebiet entwickelt. Auch im Solarbereich wurde eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten von Arbeitsgruppen vorgestellt [6]-[9] .

Halbleiter-Nanodrähte, die auch als "Nanowires" oder "Nanowhisker" bezeichnet werden, besitzen einen Durchmesser von einigen hundert Nanometern und gleichzeitig eine Länge bis zu mehreren Mikrometern. Sie können aus Halbleitern der vierten Hauptgruppe (z. B. Silizium oder Germanium) präpariert werden, aber auch aus III-V- oder II-VI-Verbindungshalbleitern wie GaAs oder GaP. Nanodrähte kommen für eine Vielzahl von Anwendungen in Frage. Insbesondere wird die Entwicklung von pn-Dioden [10], Feldeffekt-Transistoren mit neuartiger Gate-Geometrie [11][12] sowie Leuchtdioden [13]-[15] verfolgt. Darüber hinaus haben Nanodrähte ein sehr hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, das für potentielle Einsatzgebiete wie Solarzellen [16][17], photokatalytische Wasserspaltung sowie Sensoranwendungen [18] gut geeignet ist.

Im Rahmen des BMBF-Projekts („nano-III/V-pin's“, Projekt 03SF0404A) wurden neuartige Solarzell-Strukturen basierend auf freistehenden GaAs-Nanodrähten entwickelt. An der TU Ilmenau wurden in diesem Projekt einerseits planare, (111)-orientierte Substrate für das nachfolgende Nanodraht-Wachstum entwickelt, andererseits auch Nanodraht-Strukturen, die vom Projektpartner Universität Duisburg-Essen hergestellt wurden, mittels 4-Spitzen-STM-Messung charakterisiert.

Nanodraht-Strukturen werden generell mittels der „top-down“- oder „bottom-up“-Methode hergestellt [19]. Bei der „top-down“-Methode, welche während den letzten 20 Jahren als konventionelle Methode weit entwickelt und ausgereift ist, werden die Nanodrähte mit Hilfe

von Lithographieverfahren und Ätztechniken hergestellt. Für Strukturen bis zu 100 nm Größe ist diese Methode weniger geeignet [20]. Im Gegensatz dazu können Nanodrähte kontrolliert aus verschiedensten Halbleitermaterialien durch gasförmige oder flüssige Quellen in Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy, MBE) oder metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) gezüchtet werden, wie im Folgenden beschrieben.

R.S. Wagner und W.C. Ellis haben im Jahre 1964 erstmals berichtet, dass Nanodrähte aus Silizium in metallorganischer Gasphasenabscheidung (MOCVD) mittels der „Dampf-Flüssigkeit-Festkörper“-Methode (vapor-liquid-solid, VLS) gewachsen werden können [21]. Dabei werden metallische Tropfen, auch „Keime“ genannt, als Katalysator durch Aufdampfen oder Aufschleudern auf eine Oberfläche gebracht. Bei dem Wachstumsprozess werden Moleküle/Atome direkt aus einer Gasphase in den flüssigen Tropfen adsorbiert, diffundiert und anschließend in dem Bereich des Metall-Katalysators auf der Probenoberfläche gewachsen. Ein Vorteil der Methode ist die Vielzahl der verwendeten Materialkombinationen zum Wachstum und zur Dotierung.

Die elektrische Charakterisierung derartiger Nanodrähte kann bisher nur durch lithografische Methoden realisiert werden. Diese Methode ist einerseits in der erforderlichen Prozessierung extrem aufwändig, andererseits aber auch bezüglich der erreichbaren Ortsauflösung sehr eingeschränkt. Zudem ist es hierfür notwendig, die Drähte vom Wachstumssubstrat zu entfernen, so dass insbesondere der Sockelbereich nicht zugänglich ist. In dieser Arbeit wird erstmals die elektrische Charakterisierung von freistehenden GaAs-Nanodrähten mittels Multispitzen-Rastertunnelmikroskopie (Multi-Tip scanning tunneling microscopy, MTSTM) realisiert. Mit dem MTSTM können die freistehenden Nanodrähte aber auch über den Übergang zum Substrat elektrisch untersucht werden. Infolgedessen können die Prozessparameter zu den Anwendungen zweckmäßig kontrolliert und gegebenenfalls beeinflusst werden.

1.2 Aufgabenstellung

Planare und vertikale, nanoskalige Strukturen aus III/V-Halbleiterverbindungen können auf geeignete, entsprechend konditionierte und modifizierte Siliziumsubstrate abgeschieden werden. Die Untersuchung der MOCVD-präparierten Si(111)-Grenzflächen ist allerdings materialwissenschaftlich bisher nahezu nicht erforscht.

In dieser Dissertation sollte im Rahmen des „Nanostrukturierten III-V/Si Solarzellen“-Projektes ein Multispitzen-Rastertunnelmikroskop zur Vermessung von freistehenden Nanodrähten in Betrieb genommen und erste Experimente zur elektrischen Charakterisierung durchgeführt werden.

Zunächst müssen die entsprechenden Prozessparameter für die Präparation von Si(111)- und GaP(111)-Substraten, als Basis für nachfolgendes III/V-Nanodraht-Wachstum, herausgefunden und verifiziert werden. Es ist erforderlich, dass sowohl Si(111)- als auch GaP(111)-Oberfläche oxid- und kontaminationsfrei sind. Darüber hinaus stellt eine atomar glatte Oberfläche die beste Voraussetzung für nachgehendes Wachstum dar. Für Charakterisierung der an MOCVD-präparierten Proben soll eine Reihe von analytischen Methoden wie z. B. XPS, LEED, FTIR, STM, AFM eingesetzt werden.

Für Anwendung der Nanodraht-basierten Bauelementen ist eine vollständige elektrische Charakterisierung von einzelnen Nanodrähten erforderlich. Die herkömmliche Methode für elektrische Charakterisierung erfolgt über den Transfer der gewachsenen Nanodrähte auf ein Trägersubstrat und die Kontaktierung mittels Lithographieprozessen [22]. Die Methode ist jedoch wegen des großen Zeitaufwands, der Zerstörung der Probe und der fehlenden Informationen im Sockelbereich des Nanodrahts nicht gut für diese Arbeit geeignet.

Eine speziell angefertigte Kombinationsapparatur aus Multispitzen-Rastertunnelmikroskop (MTSTM) und Rasterelektronenmikroskop wurde im Rahmen des „Nanostrukturierten III-V/Si Solarzellen“-Projektes beauftragt und soll fertiggestellt und in Betrieb genommen werden. Sämtliche Zwei- bzw. Vierpunktmessungen an freistehenden Nanodrähten zur Bestimmung des Widerstands werden mit MTSTM durchgeführt.

Im Vorfeld werden hier die p-Dotierung der GaAs-Nanodrähte von Steidl in Lauf seiner Dissertation präpariert. In dieser Arbeit wird ein verstärktes Augenmerk auf elektrische Charakterisierung freistehender p-GaAs-Nanodrähte gelegt. Als Ergebnis sollen vor allem Widerstandsprofile von GaAs-Nanodrähten mit verschiedenen Prozessparametern sowie der Zusammenhang zwischen Dotierstoffkonzentration und Prozessparameter dargestellt werden.

Darüber hinaus wird es versucht, die nass-chemisch hergestellten porösen Si-Nanodrähte mit Vierpunktmessung zu untersuchen und deren experimentelle Details zu interpretieren.

2 Experimenteller Aufbau und Charakterisierungsmethoden

Die Probenherstellung im Rahmen dieser Arbeit erfolgte mittels MOCVD. Ein UHV-Transfer-System [23] ermöglichte es, die Proben direkt nach der Präparation mit verschiedenen UHV-basierten oberflächensensitiven Messmethoden zu untersuchen. Dieses Kapitel erläutert den experimentellen Aufbau und die verwendeten Charakterisierungsmethoden.

2.1 Metallorganische Gasphasenabscheidung (MOCVD)

Das CVD-Verfahren wurde im Jahre 1968 von Manasevit und Simpson zum ersten Mal zum Wachstum der GaAs-Schichten beschrieben [24][25]. Während es am Anfang nur zu Forschungszwecken eingesetzt wurde, ist es heutzutage durch Weiterentwicklung zu einem industriellen Standardverfahren zur Herstellung von Halbleiter-Bauelementen geworden. Die metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD bzw. metalorganic vapor-phase epitaxie, MOVPE) ist ein Verfahren, der auf den gleichen Prinzipien wie klassischem CVD-Verfahren basiert, zur Herstellung sowohl dünner epitaktischen Kristallschichten als auch Nanostrukturen wie z.B. Nanodrähten durch Einsatz von Katalysatoren. Die Abscheidung einer Schicht erfolgt aus chemischer Dampfphase eines metallorganischen Präkursors.

Mit MOCVD-Verfahren können Schichtdicken von einigen Nanometern (nm) bis hin zu einigen Mikrometern (μm) präpariert werden. Wie Abbildung 1 (links) zeigt, wird für diese Arbeit eine kommerziell hergestellte AIX200 MOVPE-Anlage der Firma AIXTRON verwendet.

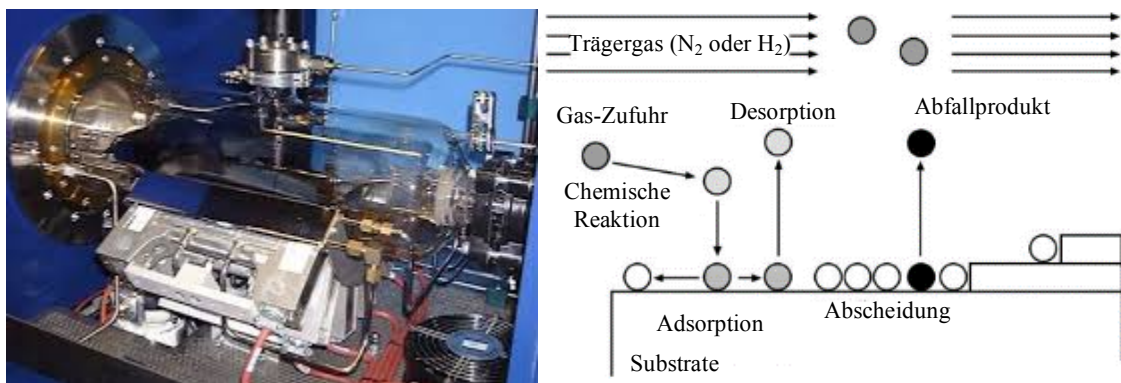


Abbildung 1: (links) Foto des MOCVD-Reaktors. Abbildung 1, (rechts) Schematische Darstellung des ablaufenden Prozesses im Reaktor während des Wachstums.

Im MOCVD-Reaktor befindet sich der Suszeptor (aus Graphit), der den Probenträger aufnimmt. Der Suszeptor wird während des Prozesses durch die an der Unterseite platzierte Infrarotheizung geheizt. Als Ausgangsmaterialien werden die gasförmigen Präkursoren mit Wasserstoff (H₂) oder Stickstoff (N₂) als Trägergas in den Reaktor eingeleitet und anschließend

durch thermische Aktivierung zersetzt. Die durch Zerfall der Präkursoren entstandenen freien Moleküle diffundieren zur Substratoberfläche und werden an der Probenoberfläche abgeschieden. Die Partialdrücke der Komponenten in der Gasphase an der Grenzfläche zum Substrat bestimmen das Kristallwachstum. Im Wachstumsprozess werden erhöhte Partialdrücke, die für einen Gleichgewichtszustand erforderlich sind, über der Substratoberfläche erzeugt. Die Menge an Material, die an der Substratoberfläche abgeschieden werden kann, wird durch die Thermodynamik und die Menge an gasförmigen Komponenten, welche zum Substrat hin transportiert werden, begrenzt. Bei MOCVD-Prozess wird der Gleichgewichtszustand niemals erreicht. Das Bestreben des Systems, einen Gleichgewichtszustand zu erreichen, führt dann zum Kristallwachstum [26].

Das Trägergas (H_2) wird mit einer Palladium-Zelle vor der Verwendung gereinigt. Der Wachstumsprozess in MOCVD wird detailliert in der Literatur [27] beschrieben. Für die Silizium-Präparation und das Wachstum der GaP-Schicht wurden in dieser Arbeit Silan, Tertiärbutylphosphin (TBP) und Triethylgallium (TEGa) verwendet. Zum Wachstum der GaAs-Nanodrähte wurden Trimethylgallium (TMGa), Tertiärbutylarsen (TBAs) und Diethylnink (DEZn) als Dotierstoff-Quelle eingesetzt.

Beim MOCVD-Wachstum sind verschiedene Parameter für Schicht-Wachstum von großer Bedeutung, wie z. B. Partialdruck der einzelnen Präkursoren, das Verhältnis dieser Partialdrücke zueinander sowie die Substrat-Temperatur und die Prozessdauer der einzelnen Schritte. Die Steuerung des kompletten MOCVD-Prozesses erfolgt durch einen PC, d. h. es werden Rezepte geschrieben, in denen sämtliche Parameter definiert und der Ablauf festgelegt werden. Die Partialdrücke bzw. die Menge der verwendeten Präkursoren werden mit Hilfe von einem Durchfluss-Regler (Mass Flow Controller, MFC) exakt reguliert. Der Gesamtfluss (Präkusoren- und Trägergasflüsse) beträgt konstant 3,4 Liter pro Minute. Die Temperaturkalibrierung an der Substratoberfläche erfolgt durch Abgleich des Schmelzpunktes eines Eutektikums.

2.2 Ultrahochvakuum-Transfersystem

An der Substratoberfläche finden die Wechselwirkungen der Oberflächenatome mit ihrer Umgebung statt. Es kann eine Umordnung der Oberflächenatome zur Minimierung der freien Energie an den nicht abgesättigten Bindungen (sogenannt „dangling bonds“) erfolgen, die man als Rekonstruktion bezeichnet. Folglich unterscheiden sich die Anordnung der Atome und die elektrische Struktur der Substratoberfläche wesentlich von der des Volumen-Festkörpers. An der Luft werden die Proben ungeschützt von Moleküle oder Fremd-Atomen bedeckt. Allein durch die Absorption einzelner Fremd-Atome an der Oberfläche können sich die Eigenschaften von Oberflächen verändern. Somit ist der Transfer von MOCVD-Umgebung ins UHV notwendig, um die präparierte Probenoberfläche kontaminationsfrei mit Methoden der

Oberflächenanalyse im UHV untersuchen zu können. Dazu wurde in dieser Arbeit ein patentiertes UHV-Transfersystem [28] verwendet.

Das Transfersystem besteht im Wesentlichen aus einer Transferstange mit einer integrierten Ionengetterpumpe und kann mittels einer speziell angefertigten Anbindung an der MOCVD-Anlage andockt werden. Mit Beginn des Transferprozesses wird die Probe nach der Präparation direkt aus dem MOCVD-Reaktor in die Interim-Kammer (N_2 Atmosphäre mit ca. 50 mbar) geschoben. Ein Pumpensystem aus Turbomolekularpumpe und Ionengetterpumpe sorgt dafür, dass der Gesamtdruck in der Interim-Kammer mit Kühlfalle, die zusätzlich mit flüssigem Stickstoff gekühlt ist, nach dem Probentransport von MOCVD-Reaktor in weniger als 60 Sekunden den Bereich von 10^{-10} mbar erreicht. Während des Transfers der Proben wird das Vakuum durch Ionengetterpumpe mit separater Stromversorgung aufrechterhalten. Der Probenhalter ist nach Omicron-Standard für die allgemeine Verwendbarkeit gefertigt.

Dank der kompakten Bauweise des Transfersystems kann die Probe in verschiedenen UHV-basierten Anlagen hintereinander untersucht werden. Dies erlaubt eine Korrelation der Eigenschaften der Oberfläche mit den MOCVD-Prozessparametern. Die Verwendung des UHV-Transfersystems ermöglicht oberflächenempfindliche Untersuchungen an MOCVD-präparierten Substraten, die prozesstechnisch bedingt unzugänglich für UHV-basierte analytische Methoden wäre.

2.3 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ist ein wichtiges Verfahren zur Bestimmung der Stöchiometrie, der chemischen Bindungen sowie der Schichtdicken an Festkörperoberflächen. Dabei werden die Kern-nahen Elektronen durch Einstrahlen von monochromatischem Licht aus ihren Bindungszuständen herausgeschlagen. In Abbildung 2 wird das Prinzip der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie schematisch dargestellt.

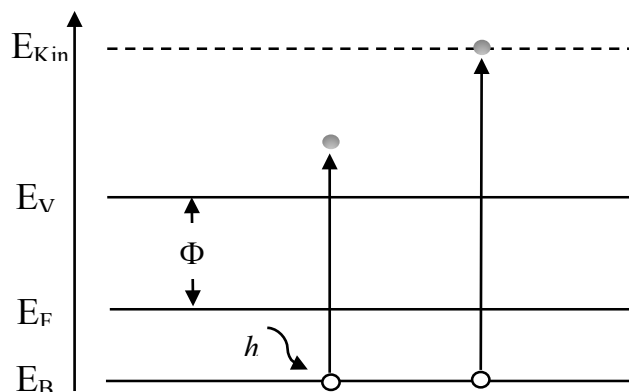


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Im Festkörper wird ein Elektron durch ein einfallendes Photon aus dem Anfangszustand (E_B) nach oberhalb des Vakuumniveaus E_V angeregt. Die Energie eines Photons ist proportional der Frequenz der Lichtwelle, und wird durch die enthaltene Energie $h\nu$ (s. Abbildung 2) dargestellt. Die physikalischen Vorgänge während des Photoemissionsprozesses kann sehr anschaulich in einem Drei-Stufen-Modell vorgestellt werden.

Das angeregte Elektron wird durch den Festkörper zur Oberfläche transportiert. Dabei werden die zu detektierenden Elektronen durch inelastischen Streuprozessen aufgrund der mittleren freien Weglänge einschränkt. Die Informationstiefe von Photoelektronen ist in Abbildung 3 gezeigt. Schließlich wird das Elektron mit der kinetischen Energie E_{kin} aus dem Festkörper detektiert. Die auf das Fermi-niveau bezogene kinetische Energie der Elektronen ist nach Einstein [29] wie folgt definiert:

$$E_{kin} = E_{Ph} - E_B - \Phi \quad (1)$$

Dabei ist E_{Ph} die Energie der absorbierten Photonen. Φ ist die Austrittsarbeit und E_B die Bindungsenergie des Elektrons (s. Abbildung 2).

Bei Bestrahlung einer Substratoberfläche wird das einfallende Photon absorbiert. Dabei können verschiedene Prozesse stattfinden: zum einem wird der angeregte Zustand durch Auger-Emission oder aber auch durch Fluoreszenz relaxiert. Zum anderen wird das angeregte Elektron mit ausreichender Energie, die die Summe aus Bindungsenergie und Austrittsarbeit übertrifft, photoemittiert. Durch Analyse der kinetischen Energie der durch Zerfallen entstehenden Photo- und Auger-Elektronen kann man das Photoemissionsspektrum über die Bindungsenergien (E_B) und die chemische Zusammensetzung der Oberflächenmaterialien ermitteln.

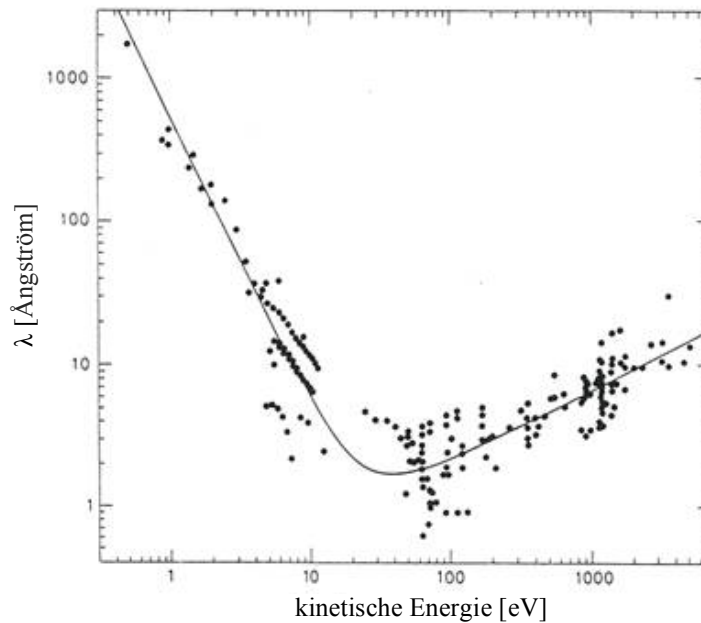


Abbildung 3: Universelle Kurve der Austrittstiefe der Photoelektronen als Funktion der kinetischen Energie [30]

Ein wichtiger Parameter über Oberflächenempfindlichkeit ist die mittlere Austrittstiefe (λ), die stark von der verwendeten Elektronenenergie eines Photoelektrons abhängt. Die Tiefenauflösung der XPS-Messungen wird durch die mittlere Austrittstiefe λ , die identisch mit der mittleren freien Weglänge eines Photoelektrons im Festkörper ist, bestimmt. Mit zunehmender Eindringtiefe des Photonenstroms nimmt die Energie der Photonen ab, bis alle Photonen schließlich bei genügender Kristalldicke absorbiert sind. Abbildung 3 zeigt die mittlere Austrittstiefe λ als Funktion der kinetischen Energie. Es ist zu erkennen, dass die Messung bei Elektronenenergie von 20 eV bis 100 eV sehr oberflächenempfindlich ist. Anhand einigen Monolagen der Probenoberfläche können bereits Informationen über Verunreinigungen mit einer Analysegenauigkeit von wenigen Prozent entschlüsselt werden.

In dieser Arbeit werden Proben durch das zuletzt erläuterte UHV-Transfersystem in die XPS-Kammer mit Ultrahochvakuum ($p < 10^{-10}$ mbar) überführt und in der Messposition mit monochromatischer $\text{Al}_{K\alpha}$ -Strahlung ($h\nu = 1486,6$ eV) bestrahlt. Entsprechende Studien [31]–[35] zeigten, dass die Probenoberfläche durch den Transfer in keiner Weise von Sauerstoff oder anderen Verunreinigungen beeinträchtigt wird. Die Photoelektronen werden bezüglich ihrer kinetischen Energie über elektrostatische Linsen auf den Halbkugelanalysator (SPECS Analysator Phoibos 100-150) fokussiert und durch ein senkrecht wirkendes elektrisches Feld auf einer Kreisbahn geleitet, deren Radius nur von der kinetischen Energie der Photoelektronen abhängt. Nur Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie können durch die retardierende Gegenspannung (im Detektoreingang) am Ende in den Detektor ankommen.

Die Anzahl der Elektronen wird als Funktion der kinetischen Energie detektiert und ausgewertet. Aus der kinetischen Energie der detektierten Elektronen und der Energie der $Al_{K\alpha}$ -Strahlung können die Bindungsenergien der oberflächennahen Zustände der Probe berechnet werden. Die Lage der Peaks im Spektrum ermöglicht eine Analyse der chemischen Bindungszustände und die Auswertung der „Peakflächen“ erlaubt grundsätzlich eine Quantifizierung der Materialzusammensetzung unter Zugrundelegung eines geeigneten Modells.

Die experimentell bestimmten Spektren beinhalten neben dem Primärspektrum, das aus der direkten Anregung eines Elektrons entsteht, ein sekundäres Spektrum als Folge von inelastischem Streuprozess. Zur Ermittlung der Intensität wird die Fläche unter dem Signal (Peaks) mit Abzug des Sekundärelektronenhintergrundes bestimmt. In XPS-Spektren werden Elektronenniveaus meistens nicht als einzelne Peaks dargestellt. Die Peaks werden durch z. B. Spin-Bahn-Kopplungs-Mechanismen oder „Shake-up“- bzw. „Shake-off“-Prozesse aufgespalten. Die theoretische Grundlage dazu wird von Niemantsverdriet detailliert erklärt [36].

Bei der Interpretation der XPS-Spektren werden Informationen über chemische und elektronische Eigenschaften von Oberfläche durch Energielage und Halbwertsbreite der spektralen Emission des Primärspektrums ermittelt. Außer qualitativer Charakterisierung ist es mit XPS-Spektren auch möglich, die stöchiometrische Zusammensetzung an der Materialienoberfläche zu bestimmen. Dabei werden die Fläche unter einzelnen Peaks des Primärspektrums mittels eines mathematischen Modells erfasst und untereinander verglichen. Die stöchiometrische Zusammensetzung einer Probe kann unter Berücksichtigung von unterschiedlichen Wirkungsquerschnitten σ_i und mittleren freien Weglängen λ_i ermittelt werden:

$$\chi_i = \frac{\frac{A_i}{\sigma_i \lambda_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{\sigma_i \lambda_i}} \quad (2)$$

A ist hierbei die Fläche der Peaks, und χ ist der Stoffmengenanteil der Materialienzusammensetzung.

2.4 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die Messung der Beugung von niederenergetischen Elektronen (Low Energy Electron Diffraction, LEED) an Oberflächen ist ebenso ein sehr wichtiges Verfahren, das aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit ausschließlich im UHV ($<10^{-10}$ mbar) durchgeführt werden kann. Die Elektronen bei der LEED-Messung besitzen aufgrund niedriger Energie eine sehr begrenzte mittlere freie Weglänge (s. Abbildung 3), außerdem wird die elastische Streuung der niederenergetischen Elektronen aus der Probenoberfläche in UHV nicht durch Wechselwirkung mit Gasmolekülen verhindert, so dass nur die obersten Atomlagen zum Beugungsbild beitragen und die Methode sehr oberflächensensitiv ist. Eine schematische Darstellung zur Durchführung eines LEED-Experimentes zeigt die Abbildung 4.

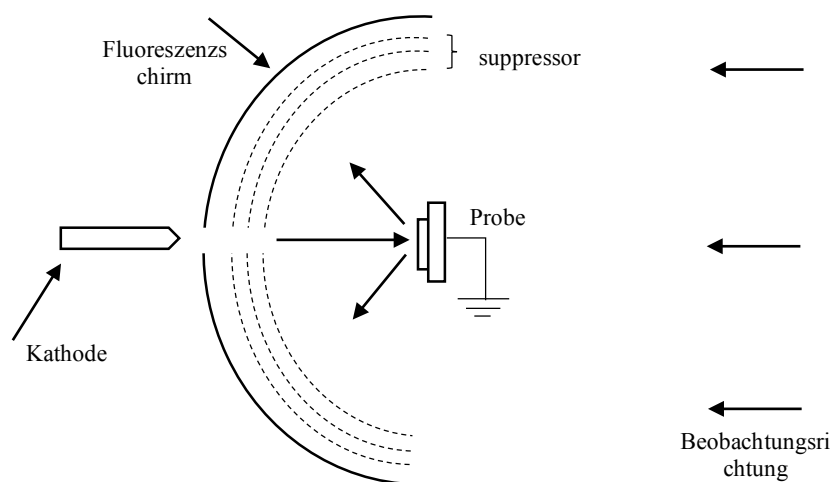


Abbildung 4: Schematische Darstellung des LEED-Messaufbaus. Mit einer Elektronenkathode wird ein Elektronenstrahl auf die Probe geschossen. Die inelastisch gestreuten Elektronen werden durch ein negativ vorgespanntes sphärisches Gittersystem herausgefiltert.

Die Grundlage der LEED-Messung ist die Beugung an den periodisch angeordneten Atomen des Kristallgitters aufgrund der Welleneigenschaften der Elektronen. Bei der Messung wird die Oberfläche mit niederenergetischen Elektronen im Vakuum beschossen. Durch starke Wechselwirkung der Elektronen mit Festkörperatomen werden die Elektronen elastisch und unelastisch gestreut bzw. gebeugt. Die rückgebeugten (elastisch reflektierten) Elektronen werden durch Hochspannung (Suppressor) auf einen Leuchtschirm beschleunigt und aufgrund der Interferenz als ein Beugungsbild, welches das reziproke Gitter des reellen Gitters präsentiert, über eine integrierte Kamera dargestellt. Dagegen werden die inelastisch gestreuten Elektronen durch ein geeignetes Gegenfeld (Gegenspannung) vor dem Leuchtschirm blockiert.

Aus dem Beugungsbild können die Gitterkonstanten sowie die Oberflächenrekonstruktion bestimmt werden. Im einfachsten Fall kann daraus die Anordnung der Atome auf der

Oberfläche abgeleitet werden. Dieses Beugungsmuster lässt außerdem eine Beurteilung der Qualität (Rauheit) der Oberfläche zu.

Durch Verwendung der niederenergetischen Elektronen (bis 200 eV) liegt die DE BROGLIE-Wellenlänge:

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E_{kin}}} \quad (3)$$

in der Größenordnung nah an die Gitterkonstante der Kristalloberfläche. Damit können die Elektronen am Kristallgitter gebeugt werden. In der Gleichung ist h das Planck'sche Wirkungsquantum, p der Impuls, m_e die Elektronenmasse und E_{kin} die kinetische Energie der Elektronen. Da die Elektronen dieser Energie nur eine inelastisch mittlere freie Weglänge von einigen Atomlagen besitzen, kann das LEED-Pattern annähernd als Beugung am zweidimensionalen Gitter betrachtet werden.

2.5 Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer (FTIR)

In dieser Arbeit wurden alle Proben durch MOCVD-Prozesse in Wasserstoff-Umgebung präpariert. Es ist daher wichtig zu wissen, ob die Substrate nach der Präparation mit Wasserstoff terminiert sind. Mittels XPS ist aufgrund eines geringen Wirkungsquerschnitts der Röntgenphotoemission Wasserstoff nicht direkt nachweisbar [37]. Der Nachweis von Wasserstoff und seinen verschiedenen Bindungszuständen an der Probenoberfläche kann aber mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) erbracht werden. Um die Oberflächen-Terminierung zu untersuchen wurde dazu ein FTIR-Spektrometer in abgeschwächter Totalreflexions-Anordnung (attenuated total reflection, ATR) verwendet [38].

Die FTIR-Messung beruht darauf, dass die Wechselwirkung eines Moleküls mit der IR-Strahlung direkt proportional zum Dipolmoment des Moleküls ist. Durch die Absorption von IR-Strahlung können Molekülschwingungen und -rotationen angeregt werden. Die Anregung erfolgt nach quantenmechanischer Theorie je nach angeregter Schwingungsart in diskreten, material-/bindungscharakteristischen Energien und somit ermöglicht einen Rückschluss auf die Struktur der zu untersuchenden Oberfläche. Entscheidend für die Beobachtung ist der Aufbau eines Moleküls. So besitzen zweiatomige Moleküle mit gleichen Atomen bei IR-Anregung keine Änderung des Dipolmoments und somit keine Absorption bzw. Emission von Strahlung [39]. Anhand der spezifischen Absorptionsbänder werden chemische Zusammensetzungen an der Probenoberfläche identifiziert.

Das Dipolmoment hängt von der Elektronegativität und der geometrischen Anordnung der einzelnen Atome ab. Im Fall der Wasserstoff-Terminierung wird ein Dipolmoment aufgrund einer Ungleichverteilung der Ladung innerhalb des Moleküls an der Probenoberfläche gebildet. Dadurch wird die Wasserstoffterminierung an der Probenoberfläche durch die Veränderung des Dipolmoments unter elektromagnetischer Strahlung im IR-Wellenlängenbereich bestimmt.

In dieser Arbeit wurden die Proben in einer speziell angefertigten UHV-Analysekammer mit einem handelsüblichen FTIR-Spektrometer (Bruker IFS-66v/S) untersucht. Eine schematische Darstellung des Aufbaus wird in Abbildung 5 gezeigt.

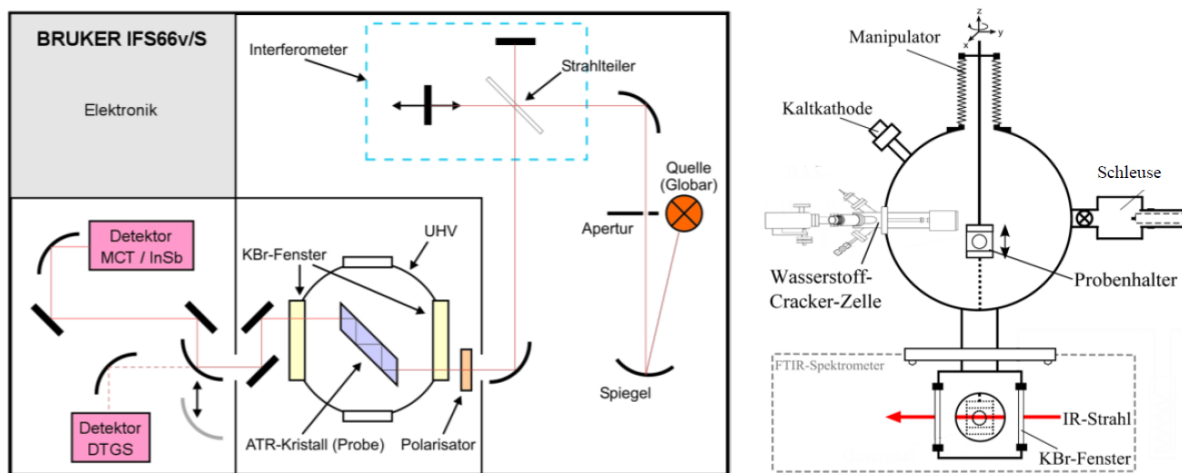


Abbildung 5: Schematische Darstellung des verwendeten Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers mit Strahlengang und Probe in Messposition (links) und schematische Darstellung des gesamten Messaufbaus (rechts). Die Probe wird nach dem Einschleusen in die UHV-Kammer mittels Manipulator in das Infrarotspektrometer geschoben [5].

Als Quelle der IR-Strahlung wird ein Siliziumcarbid-Stab (Globar) verwendet. Für FTIR-Messung in dieser Arbeit beschränkt sich das Licht auf den mittleren IR-Bereich von $2,5\ \mu\text{m}$ - $25\ \mu\text{m}$ ($4000\ \text{cm}^{-1}$ - $400\ \text{cm}^{-1}$). Wie in der Abbildung 5 gezeigt, wird ein Strahl von der Infrarotquelle aus mittels einer Apertur fokussiert ins Interferometer und anschließend mit einem Strahlteiler gelenkt. Durch den Strahlteiler wird das Licht zur Hälfte reflektiert und zur Hälfte transmittiert. Beide Teilstrahlen werden durch zwei Spiegel zurück zum Strahlteiler reflektiert und wieder gebündelt zur Probe geleitet. Entsprechend den Positionen der Spiegel besitzen beide Teilstrahlen eine Phasenverschiebung. Die Infrarotstrahlung tritt dann in den ATR-Kristall ein und wird in einem Winkel von ca. 45° an Oberfläche des Kristalls mehrfach reflektiert und teilweise – von Oberflächenadsorbaten und dem Si-Volumen – absorbiert. Die verbleibende restliche Strahlung mit reduzierter Intensität tritt aus der Probe wieder aus und wird von Spiegeln auf die aktive Detektorfläche fokussiert.

Am Detektor wird die Strahlungsintensität gemessen. Zusammen in Abhängigkeit von optischer Wegdifferenz wird ein Interferogramm erstellt. Das hieraus resultierende Interferogramm wird dann über eine Fourier-Transformation in ein Absorptionsspektrum umgewandelt. Für IR-Messungen wurden Parameter aus der Arbeit von Dobrich verwendet¹. Eine ausführliche Beschreibung der Untersuchungsmethode sowie des verwendeten experimentellen Aufbaus kann man in der Arbeit von Dobrich nachlesen [5].

2.6 Rastertunnelmikroskop (STM)

Zur Untersuchung der atomaren Struktur der Oberfläche wurde in dieser Arbeit die Rastertunnelmikroskopie (engl. STM) eingesetzt. Die Messmethode stellt seit ihrer Entwicklung durch Gerd Binnig und Heinrich Rohrer, die wegen ihrer exzellenten Leistungen mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurden [40], ein wichtiges Werkzeug zur Analyse von Oberflächen dar. Im Vergleich zu herkömmlichen Methoden der Oberflächenphysik und -chemie bietet das STM eine Möglichkeit, elektrisch leitfähige Festkörperoberfläche mit atomarer Ortsauflösung im Realraum darzustellen. Dabei wird eine scharfe metallische Spitze mit Hilfe eines Piezo-Stellgliedes so über die Probe gerastert, dass bei einer angelegten Spannung zwischen Spitze und Probe der daraus resultierende Tunnelstrom konstant bleibt. Die Bewegung der Spitze gibt dann die Probenoberfläche wieder. Das grundlegende Prinzip von STM beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt [41]. Während der Messung wird die zu untersuchende Oberfläche mit einer sehr feinen Spitze (in dieser Arbeit aus Wolfram) abgetastet. Die Spitze befindet sich wenige Ångström über der Oberfläche, so dass sich die Wellenfunktionen der Elektronen in der Spitze und in der Probe überlappen. Der quantenmechanische Tunneleffekt kann anhand des einfachsten eindimensionalen Modells beschrieben werden (s. Abbildung 6).

¹ Für die IR-Messungen wurden folgende Parameter aus der Arbeit von Dobrich verwendet: Aperture: 1-3.5 mm; Aufnahmemodus: einseitiges Interferogramm mit schnellem Rücklauf bei einer spektralen Auflösung von 2 cm⁻¹ bzw. 1 cm⁻¹; Phasenauflösung: 4 cm⁻¹ bzw. 8 cm⁻¹; Koaddition von 512 Scans, entsprechend etwa 8–15 min. Messzeit pro Spektrum; Phasenkorrektur nach Mertz; Apodisierungsfunktion: Blackman Harris 3-Term; Zerofilling-Faktor 8.

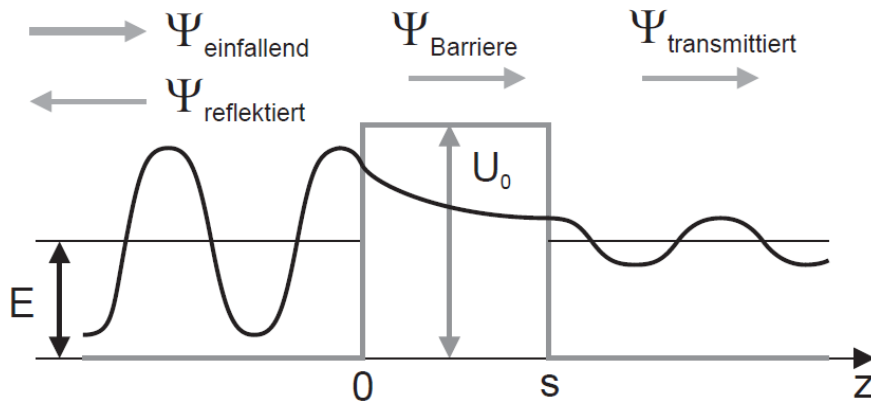


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Tunneleffekts [87]

Der Zustand der Elektronen kann durch eine Wellenfunktion $\psi(z)$ beschrieben werden. Die Wellenfunktion muss jedoch an der Potentialbarriere stetig sein und zeigt innerhalb der Barriere einen exponentiellen Abfall. In Bereichen mit konstantem Potential $U(z)$ lässt sich die Schrödingergleichung:

$$\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2 \Psi(z) + U(z) \cdot \Psi(z) = E \cdot \Psi(z) \quad (4)$$

durch

$$\Psi(z) = \Psi(0) \cdot e^{\pm ikz} \quad (5)$$

einsetzen und

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (U - E) \quad (6)$$

lösen.

Die Lücke zwischen Probe und Spitze stellt eine Barriere, also einen „Potentialberg“ für die Elektronen dar, die man mit der vorherigen Theorie beschreiben kann. Die Wellenfunktion auf der linken Seite der Barriere mit $E > U_0$ ist die Überlagerung einer einfallenden und einer reflektierten Wellenfunktion entlang der z -Achse. Die von links einfallende Welle wird zum Teil an der Barriere reflektiert und teilweise durch den Potentialberg transmittiert. Die klassisch betrachteten Elektronen können im Fall von $E < U_0$ aufgrund ihrer niedrigen Energie den

Potentialberg nicht überwinden. Die Lösung der Schrödingergleichung ergibt innerhalb der Barriere dennoch eine endliche Wellenfunktion mit exponentiellem Abfall. Somit besteht die Möglichkeit, dass Elektronen bei einer kleinen angelegten Spannung zwischen Spitze und Probe, basierend auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt, die klassische verbotene Zone durchqueren können. Durch den exponentiell abfallenden Verlauf im Barriere-Bereich verfügt die transmittierte Welle in einem eindimensionalen Modell über eine geringere Amplitude bzw. eine schwächere Intensität hinter dem Potentialberg.

Für ein einzelnes Elektron lässt sich die Tunnelwahrscheinlichkeit T durch eine rechteckige eindimensionale Potentialbarriere analytisch ausrechnen:

$$T \approx \frac{16k^2k_0^2}{(k^2+k_0^2)} \exp(-2k_0d) \quad (7)$$

mit

$$k_0 = \sqrt{\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}} \quad (8)$$

Dabei sind m die Masse, k die Wellenzahl des Elektrons, k_0 der Imaginärteil des Wellenvektors im Vakuumbereich und d die Barrierebreite. Somit ergibt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen Tunnelwahrscheinlichkeit T und Barrierenbreite d . Quantitativ ist die Anzahl der durch die Barriere getunnelten Elektronen exponentiell abhängig vom Abstand zwischen Spitze und Probe. Durch die Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe werden die freibeweglichen Elektronen in einer bevorzugten Richtung gelenkt. Dieser Stromfluss wird als Tunnelstrom bezeichnet. Das Verhältnis des Tunnelstroms zum Abstand zwischen Spitze und Probe kann mit folgender Gleichung definiert werden:

$$I_T \propto U_T \cdot \exp(-2k_0d) = U_T \cdot \exp\left(-2 \cdot \sqrt{\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}} \cdot d\right) \quad (9)$$

Zwischen beiden Potentialtöpfen befindet sich eine Potentialbarriere U_0 , welche nicht überwunden wohl aber durchtunnelt werden kann. Während der Messung wird der Tunnelstrom als Wechselwirkungsgröße zur punktuellen Aufnahme von der Oberflächentopografie über einen Regelkreis benutzt. Da die Austrittsarbeit der metallischen Tunnelspitze mehrere eV

beträgt, ändert sich der Tunnelstrom I_T bereits um etwa eine Größenordnung bei einer Abstandsänderung von nur 1 Å. Diese extreme Abstandsabhängigkeit ermöglicht die Beobachtung atomarer Strukturen.

Die realen Potentiale haben in der Regel keine „Kastenform“, Die eindimensionale Näherung ist zwar eine Hilfe bei Erklärung des Tunnelprozesses, allerdings ist die Betrachtung nur dann

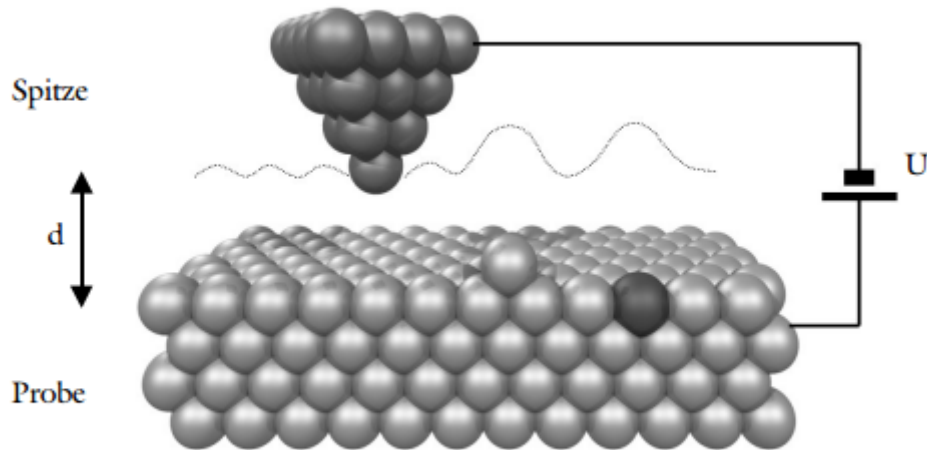


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Arbeitsweise eines STMs [42] . Eine Metallspitze wird mit Hilfe von Piezoelementen im Abstand von wenigen Ångstrom (d) über die zu untersuchende Oberfläche zeilenweise gerastert. Der dabei fließende Tunnelstrom ist abhängig von der Distanz zwischen Spitze und Probe. Bei Veränderungen, aufgrund der Erhöhungen/Vertiefungen der Probenoberfläche oder andersartiger Atome wird die Spannung am Z-Piezo angepasst, um der Höhenänderung gerecht zu werden. Die Stellgröße des Regelkreises, dargestellt in Abhängigkeit der xy -Position der STM-Spitze, gibt die Probentopographie wieder.

realitätsnah, wenn sich das Potential über eine Wellenlänge langsam ändert. Zum Erläutern des realen Tunnelvorgangs ist eine dreidimensionale Betrachtung notwendig. Dazu muss die Annäherung von Tersoff und Hammann [43] verwendet werden.

Die in dieser Arbeit eingesetzten, elektrochemisch geätzten STM-Spitzen besitzen typischerweise einen Krümmungsradius $R < 100$ nm. Die Geometrie des Tunnelkontakts wird durch ein Spitzenende mit R über eine ebene Oberfläche dargestellt.

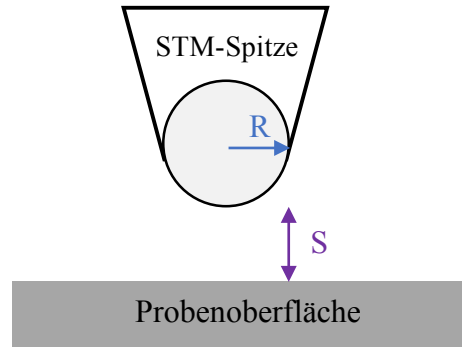


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Spitzen-Proben-Geometrie nach Tersoff/Hamann-Annäherung

Zur Vereinfachung werden die Ferminiveaus der Fermiverteilung von Spitze und Probe mit einer angelegten Tunnelspannung zwischen STM-Spitze und Probenoberfläche als gleich angenommen:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/k_B T}} \quad (10)$$

Der Bardeen-Formalismus beschreibt die Fermiverteilungen von Spitzen und Proben mit dem Tunnelstrom und dem allgemeinen Übergangsmatrixelement der Wellenfunktion. Wenn eine positive Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt wird, können Elektronen aus der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe tunneln. Bei negativer angelegten Spannung ergibt sich ein umgekehrtes Verhalten. Für den Tunnelstrom I ergibt sich:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (11)$$

mit dem Matrixelement M durch Überlappung der Wellenfunktionen mit den Zuständen ψ_μ von der Spitze und ψ_ν von der Probe:

$$M = -\frac{\hbar}{2m} \int d\vec{S} \cdot (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \quad (12)$$

f ist die Verteilungsfunktion von den mit μ und ν gekennzeichneten Zuständen der Spitze und Probe. Mit der δ -Funktion wird die Betrachtung auf elastische Tunnelprozesse einschränkt. Die

Integralfläche S kann beliebig zwischen Spitze und Probe auswählen. Mit zusätzlichen Annahmen nach Tersoff/Hamann [43], u.a. Tunnelprozesse bei kleinem Elektronenvolt (~ 10 meV) und niedriger Temperatur, reduziert sich die Gleichung für den Tunnelstrom I :

$$I = \frac{2\pi e^2 V}{\hbar} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (13)$$

Das Matricelement kann mit Hilfe der Wellenfunktion der Spitze und Probe bestimmt werden. Für die Wellenfunktion der Spitze wird annäherungsweise eine sphärische Kugelflächenfunktion angenommen:

$$\varphi_\mu = \frac{1}{\sqrt{V_s}} R \exp(kR) \frac{\exp(-k|\vec{R}-\vec{r}_0|)}{k|\vec{R}-\vec{r}_0|} \quad (14)$$

mit dem Spitzenvolumen V_s , der Position des Mittelpunkts des Spitzenendes r_0 , dem Krümmungsradius R und der inversen Abklinglänge $k = \sqrt{2m_e\Phi}/\hbar$. Und für die Probe gilt:

$$\varphi_\nu = \frac{1}{\sqrt{V_P}} \sum_G a_G \exp[-\sqrt{k^2 + |\vec{k}_\parallel + \vec{G}|^2} z] \exp[i(\vec{k}_\parallel + \vec{G}) \cdot \vec{x}] \quad (15)$$

mit dem Probenvolumen V_P , dem reziproken Gittervektor G mit der Fourierkoeffizientenfunktion a_G . \vec{k}_\parallel und χ sind die Komponenten des Blochschen Wellenvektors parallel zur Oberfläche. Somit lässt sich der Tunnelstrom mit folgender Gleichung auswerten:

$$I = \frac{32\pi^3 e^2}{\hbar} V_b \frac{\Phi^2}{k^4} \rho_s(E_F) R^2 \exp(2kR) \rho_P(r_0, E_F) \quad (16)$$

ρ_s ist die normierte Zustandsdichte der Spitze und ρ_P die lokale Zustandsdichte (LDOS) der Probe. Mit der Annäherung nach Tersoff/Hamann fließen die elektronischen und geometrischen Eigenschaften der Spitze und Probe in den Tunnelstrom ein. Die laterale Auflösung Δx von STM ist somit vom Spitzenradius R und vom Abstand zwischen Spitze und Probe S abhängig:

$$\Delta x \approx \sqrt{1,6\text{\AA}(R + S)} \quad (17)$$

Mit feinen STM-Spitzen wird das Auflösungsvermögen durch Tunnelabstand S bestimmt. Ansonsten dominiert der Spitzenradius R . Das in dieser Arbeit eingesetzte STM (Arhus 150 von SPECS) verfügt, wie heute handelsübliches Instrument, über einen Röhrenscanner (also ein Piezoröhrchen) mit den in vier Quadranten aufgeteilten Elektroden an der Außenseite, die paarweise mit entgegengesetzter Spannung angesteuert werden und die xy-Bewegung der Spitze bewerkstelligen. Während der xy-Bewegung der Spitze wird der Abstand der Spitze zur Probe durch eine Regelschleife (Proportional-Integral-Regler) konstant gehalten. Die dazu angelegte Spannung an der z-Elektrode des Piezos gibt dann die Topographie der Probe wieder.

2.7 Rasterkraftmikroskop (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope, AFM), das erstmals im Jahre 1986 beschrieben wurde, gilt zusammen mit der Erfindung von STM als eine der wichtigsten technologischen Entwicklungen des letzten Jahrhunderts für Untersuchung der Oberflächentopographie.

Bei der AFM-Messung wird ein sogenannter „Cantilever“, also ein kleiner Hebelarm, der mit einer Spitze am Ende versehen ist, punktwise über eine Probenoberfläche geführt. Dabei wird die Bewegung des Cantilevers kontrolliert, indem ein Laserstrahl auf seine Oberseite gerichtet und das reflektierte Licht von einer 4-Quadranten-Photodiode detektiert wird. Um Einfluss bzw. Beschädigung durch Kontakt der AFM-Spitze und Probenoberfläche auszuschließen, wurden AFM-Messungen in dieser Arbeit im sogenannten Tapping-Modus durchgeführt. Dabei wird der Cantilever über ein Piezo-Element zu Schwingungen nahe seiner Eigenfrequenz angeregt. Im Fall, dass der Cantilever sich in Wechselwirkung mit der Oberfläche befindet, so verändert dies seine Schwingungsfrequenz. Die dadurch entstehende Phasenverschiebung zwischen anregendem Schwingungssignal und dem detektierten Signal wird ausgenutzt, um den Abstand zwischen Cantilever-Spitze und Probenoberfläche konstant zu halten [44] und die Oberflächentopographie ohne Schädigung der Probe aufzunehmen.

3 Präparation der Si(111)-Oberfläche zur Herstellung von Quasi-Substraten

3.1 Motivation und Themen

Silizium (Si) ist das häufigste Element in der Erdkruste und nach Sauerstoff das zweithäufigste Element auf der Erde. Dank der technologischen Entwicklung kann Silizium wie bei der Chipherstellung hochrein hergestellt und für Photovoltaik-Anwendungen umweltverträglich bearbeitet werden. Durch die im Laufe der letzten Jahre ausgereifte Fertigungstechnik können kristalline Silizium-Zellen mit relativ hohem Wirkungsgrad kostengünstig produziert werden. Der größte Teil der kommerziellen Photovoltaikmodule wird nach wie vor aus kristallinem Silizium hergestellt.

Im Vergleich zur Silizium-Technologie zeichnen sich Solarzellen aus III/V-Halbleitern durch höheren Wirkungsgrad sowie auch höhere Leistungsstabilität, besonders unter dem unter Weltraum-Bedingungen bestehenden Beschuss mit hochenergetischen Elektronen und Protonen aus. Durch eine Vielzahl von verfügbaren Materialzusammensetzungen ist Halbleiter vor allem auch für Mehrfachsolarzellen geeignet. Aufgrund hoher Anschaffungskosten werden III/V- Mehrfachsolarzelle bislang hauptsächlich in der Raumfahrt und in Konzentratorsolarzellen für terrestrische Stromerzeugung eingesetzt. Der Marktanteil konzentrierender Photovoltaik in der terrestrischen Anwendung ist derzeit noch gering. Damit die III/V-Solarzellen in naher Zukunft zur regenerativen Energiegewinnung beitragen, ist das Konzept der Integration von Silizium mit III/V-Materialien und die damit verbundene Reduktion der Kosten für Solarzellen bei gleichzeitig hohem Wirkungsgrad von zentraler Bedeutung.

Im Rahmen des BMBF-Projektes „Nano-III/V-pins“ wurde das Konzept von III/V-Nanodrähten (NWs) mit radialem pn-Übergang auf Siliziumsubstraten verfolgt. Durch Realisierung einer Quantentopfstruktur sollte zudem die Möglichkeit von Mehrphotonenabsorption im III/V Halbleiter geschaffen werden, so dass prinzipiell das Shockley-Queisser Limit der Einfachzelle übertroffen werden kann, ohne auf klassische Mehrfachsolarzellen zurückzugreifen. Somit könnten die Nanodraht-basierte Zellen eine hohe Effizienz bei deutlich reduziertem Materialverbrauch im Vergleich zu herkömmlichen Mehrfach-Solarzellen erreichen. Aufgrund der niedrigeren Oberflächenenergie verläuft die kristallographische Wachstumsrichtung von Nanodrähten meistens entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung [45]. Dieses Kapitel geht auf die Präparation von Si(111)-Substraten ein, die für nachgehendes Wachstum vertikaler III/V-Nanodrähte benutzt werden.

Das Wachstum von III-V-Halbleitern für Hochleistungsbaulemente im industriellen Maßstab beruht üblicherweise auf der metallorganischen Gasphasenabscheidung (Metal Organic

Chemical Vapour Deposition, MOCVD). Die Präparation von Si(100)-Substraten in MOCVD-Umgebung ist für das nachfolgende antiphasenfreie III/V-Wachstum bereits seit einigen Jahren entwickelt [31][46][47]. Es zeigt sich, dass die Wechselwirkung von der Si(100)-Oberfläche mit der Wasserstoff-Umgebung des MOCVD-Reaktors einen großen Einfluss auf die atomare Oberflächenstruktur hat [48]. Im Gegensatz dazu ist eine Behandlung von Si(111) in der MOCVD-Umgebung und deren Wechselwirkung der Oberfläche mit molekularem Wasserstoff und Silan bei den dort typischen Partialdrücken kaum untersucht.

Aufgrund der vierfachen Koordination des Silizium entsteht an der Si(111)-Oberfläche eine ungesättigte Bindung (dangling bonds) pro Oberflächenatom. Die hohe Reaktivität der ungesättigten Bindungen führt in der Luft sofort zur Bildung einer Oxidschicht (SiO_2) an der Si(111)-Oberfläche, die im Nachhinein nur durch Heizen oder nasschemisches Verfahren mit Flusssäure (HF) entfernt werden kann.

In UHV-Umgebung wird dagegen die saubere Si (111)-Oberfläche beim Erhitzen über 210 °C (bis 400 °C) irreversibel in eine bekannte (7×7)-Oberflächenrekonstruktion transformiert [49]. Die dadurch entstehende Si(111)-(7×7)-Rekonstruktion minimiert die nicht gesättigten Bindungen mit (7×7)-Einheitszelle. Terminiert man die (7×7)rekonstruierte Oberfläche bei niedrigerer Temperatur mit atomarem Wasserstoff, werden Mono-, Di- und Trihydride auf der Oberfläche gebildet [48][49]. Bei einer Prozesstemperatur über 350 °C wird die Oberfläche durch Monohydride bedeckt und (1×1) rekonstruiert [49][50].

Die Wechselwirkung zwischen Si(111)-Substrat und molekularem Wasserstoff ist bislang noch wenig untersucht. Dürr et al. haben die Wechselwirkung an Si(111)-(7×7)-Oberfläche in molekularer Wasserstoff-Umgebung bei einer Temperatur bis zu 530 °C beobachtet. Dabei werden Si-H-Bindung durch Sättigung des Dangling-Bonds und Si-H₂-Bindung als Folge der abgebrochenen Si-Si-Bindung gebildet. Eine Umwandlung von (7×7)- zu (1×1)-Oberflächenrekonstruktionen wurde nicht festgestellt [51].

In dieser Arbeit wurden Si(111)-Substrate in MOCVD-Umgebung präpariert und die atomare Struktur von gut definierten Si(111)-Oberflächen dargestellt. Die MOCVD-präparierten Si(111)-Substrate mit wohldefinierten, sauberen und atomar glatten Oberflächen bieten die besten Voraussetzungen für das nachfolgende Wachstum von III-V-Pufferschichten und Nanodrähten. Die Präparation der Si(111)-Substrat wurde zusammen mit Paszuk und Steidl im Rahmen ihrer Dissertation durchgeführt.

3.2 Experimentelle Durchführung

Für diese Arbeit wurden alle Si(111)-Proben mittels metallorganischer chemischer Gasphasenabscheidung (MOCVD, Modell Aixtron AIX 200) unter Wasserstoff-Atmosphäre präpariert. Um Oxidschicht und andere Verunreinigungen vollständig von der Oberfläche zu

entfernen, wurde das Si(111)-Substrat bei 1000 °C für 30 Minuten bei einem Reaktordruck von 950 mbar geheizt. Die Auswirkung von homoepitaktischem Wachstum und nasschemischer Vorbehandlung mit Flusssäure bzw. Ammoniumfluorid auf die Oberflächenmorphologie wurde untersucht. Dazu wurde bei einem Teil der Proben eine homoepitaktische Schicht (ca. 200 nm Dicke) darüber gewachsen. Nach der Deoxidation wurde durch Einsatz von Silan (SiH_4) (15 Minuten bei 950 °C) eine Si-Pufferschicht gewachsen. Nach dem Prozess wurden die Proben in Wasserstoff-Umgebung abgekühlt und durch das MOCVD-zu-UHV-Transfersystem kontaminationsfrei zur Oberflächenanalytik transferiert.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Entfernung der Oxidschicht und Verunreinigungen

Um zu prüfen, ob durch Prozessierung das Oxid und sonstige Kontaminationen entfernt sind, wurden XPS-Messungen vor und nach dem Prozess durchgeführt.

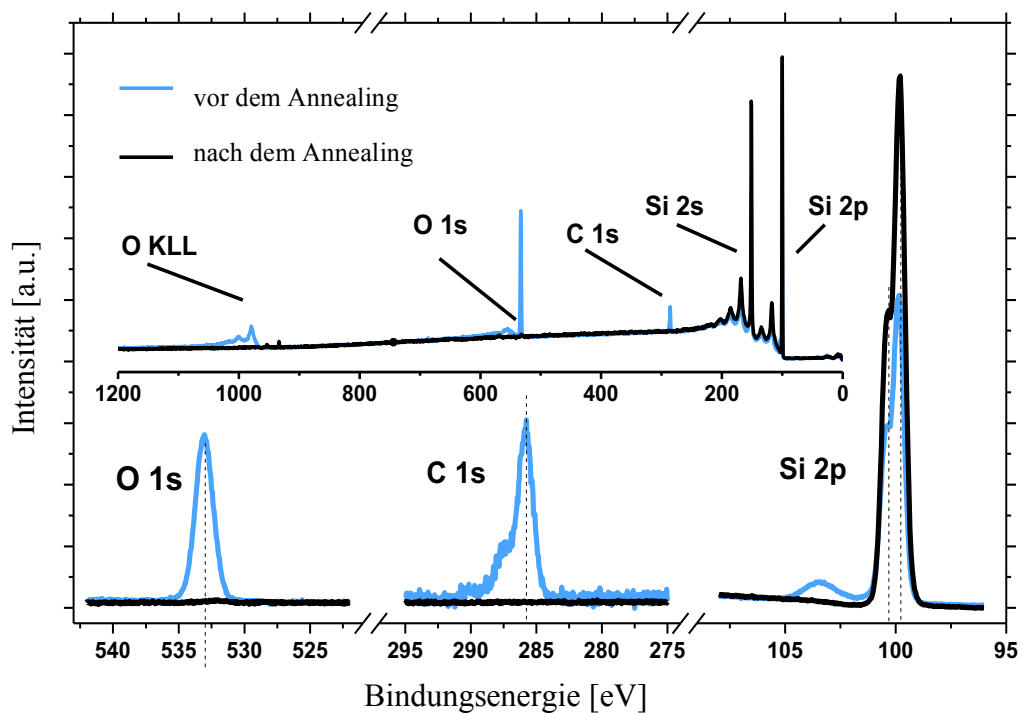


Abbildung 9: XPS-Messung an nominell exakter Si(111)-Probe vor (blau) und nach (schwarz) dem Annealing (30 Minuten bei 1000°C)

Wie Abbildung 9 zeigt, befinden sich Sauerstoff (O 1s-Peak) und Kohlenstoff (C 1s-Peak) vor dem Annealing auf der Probe. Der Peak bei 533,2 eV Bindungsenergie liegt um etwa 2 eV zu höheren Bindungsenergien gegenüber dem elementaren Sauerstoff O 1s-Peak. Darüber hinaus ist ein etwas breiterer Peak bei 103,9 eV in unmittelbarer Nähe des Silizium Si 2p-Peaks zu

finden. Dies entspricht der Photoemission von Si 2p aus der Oxid-Schicht mit SiO_x-Bindungen. Die Probe vor dem Annealing ist wie erwartet mit Sauerstoff und Verunreinigungen wie Kohlenstoff bedeckt.

Die Entfernung von Kohlenstoff ist eine entscheidende Voraussetzung, um unerwünschtes 3D Wachstum der nachfolgenden epitaktischen Schichten zu vermeiden [52]. Ein asymmetrischer C 1s Peak bei einer Bindungsenergie von 286 eV ist bei der Probe vor dem Annealing-Prozess zu finden. Das Maximum ist um 1 eV zu höheren Energien, verglichen mit elementarem Kohlenstoff, verschoben. Eine chemische Verschiebung bis zu 5 eV gibt einen Hinweis auf C-O-Verbindungen. Nach dem Ausheizen sind der C 1s Peak und alle anderen C-O bezogenen Bindungen nicht mehr im XPS-Spektrum zu sehen. Der Kohlenstoff wurde somit innerhalb der Nachweisgenauigkeit durch Prozessierung von der Probenoberfläche entfernt.

Das Silizium muss in UHV-Umgebung über 1100 °C geheizt werden, um Kohlenstoff zu entfernen. Unerwünschte Diffusionsprozesse von Verunreinigungen und Dotierstoffen können dabei durch hohe Prozesstemperatur stark gefördert werden [54]. Im Vergleich zum Prozess in UHV-Umgebung ist das Annealing des Si(111)-Substrats in MOCVD-Atmosphäre bei 1000 °C für 30 Minuten völlig ausreichend, um eine Oxidschicht und sonstige Verunreinigungen von der Si(111)-Oberfläche innerhalb der Nachweisgrenze der XPS-Untersuchung zu entfernen.

3.3.2 Oberflächenterminierung mit Wasserstoff

Da die Proben in Wasserstoff-Atmosphäre prozessiert wurden, stellt sich die Frage, ob durch den Prozess eine wasserstoffterminierte Si(111)-Oberfläche dadurch entsteht. Leider ist Wasserstoff aufgrund seines geringen Wirkungsquerschnitts nicht direkt mittels XPS nachweisbar. Wasserstoffbindungen können aber mittels FTIR nachgewiesen werden.

Bei der Messung mit FTIR in ATR-Konfiguration wurde die Absorption von polarisiertem Licht (senkrecht (s-pol) und parallel (p-pol) zur Einfallsebene) durch Si-H-Bindungen an der Oberfläche der Si(111)-Probe (hier mit 6° Offcut-Winkel in Richtung der langen Kante des ATR-Kristalls) detektiert.

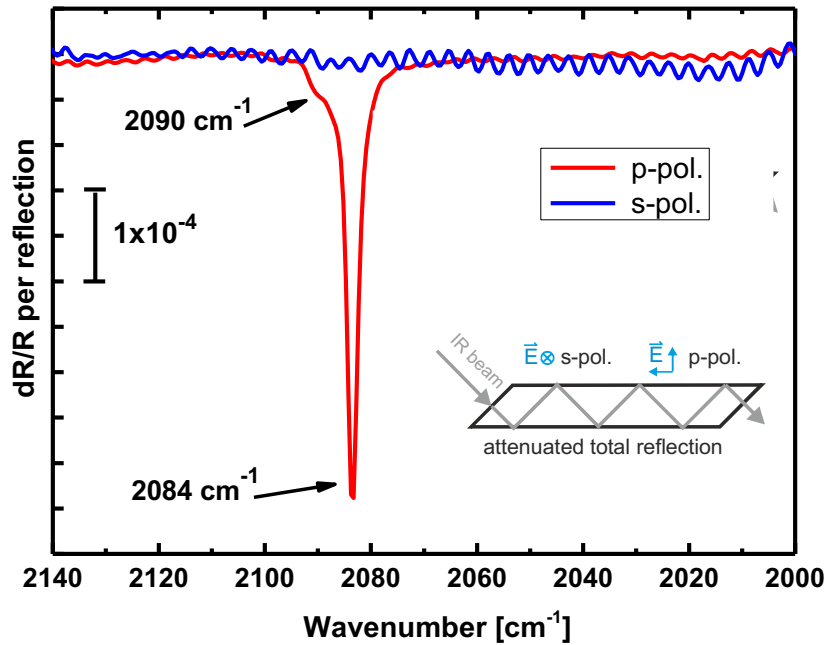


Abbildung 10: FTIR-Messung an Si(111)-Probe mit 6° Offcut-Winkel nach dem Annealing. Anhand der Absorption von polarisiertem Licht senkrecht (s-pol) und parallel (p-pol) zu der Einfallsebene können die Art und Richtung der Si-H-Bindungen detektiert werden.

Wie Abbildung 10 zeigt, ist das p-pol-Spektrum durch einen starken Absorptionspeak bei 2084 cm^{-1} mit einer kleinen Schulter bei 2090 cm^{-1} gekennzeichnet. Dagegen ist keine Absorptionslinie für s-polarisiertes Licht in gleichem Bereich zu sehen. Der Absorptionspeak bei 2084 cm^{-1} stimmt gut mit der Schwingungsmode von Silizium-Monohydrid (Si-H) überein [53]. Aufgrund des großen Offcut-Winkels ist die Stufendichte an der Oberfläche relativ groß, so dass auch eine Schulter bei 2090 cm^{-1} erkennbar ist, die von Silizium-Wasserstoff-Bindungen an den Stufenkanten stammt [54][55].

Die FTIR-Messungen zeigen deutlich, dass die Si(111)-Oberfläche nach dem Annealing in MOCVD-Umgebung durch das Trägergas mit Wasserstoff terminiert ist. Auf den Terrassen befinden sich Silizium-Monohydrid-Bindungen, die senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet sind. Silizium-Wasserstoff-Bindungen, die auf den Stufenkanten angeordnet sind, sind in Form von Mono- oder Dihydrid-Bindungen zu finden.

3.3.3 Oberflächenmorphologie

Eine homogene und glatte Oberflächenmorphologie ist genau so entscheidend für das anschließende (Nanodraht-)Wachstum wie eine oxid- und kontaminationsfreie Oberfläche. Dabei wurden Si(111)-Substrate nach der MOCVD-Präparation mittels AFM ex-situ untersucht. Die Ergebnisse sind der folgenden Abbildung zu entnehmen.

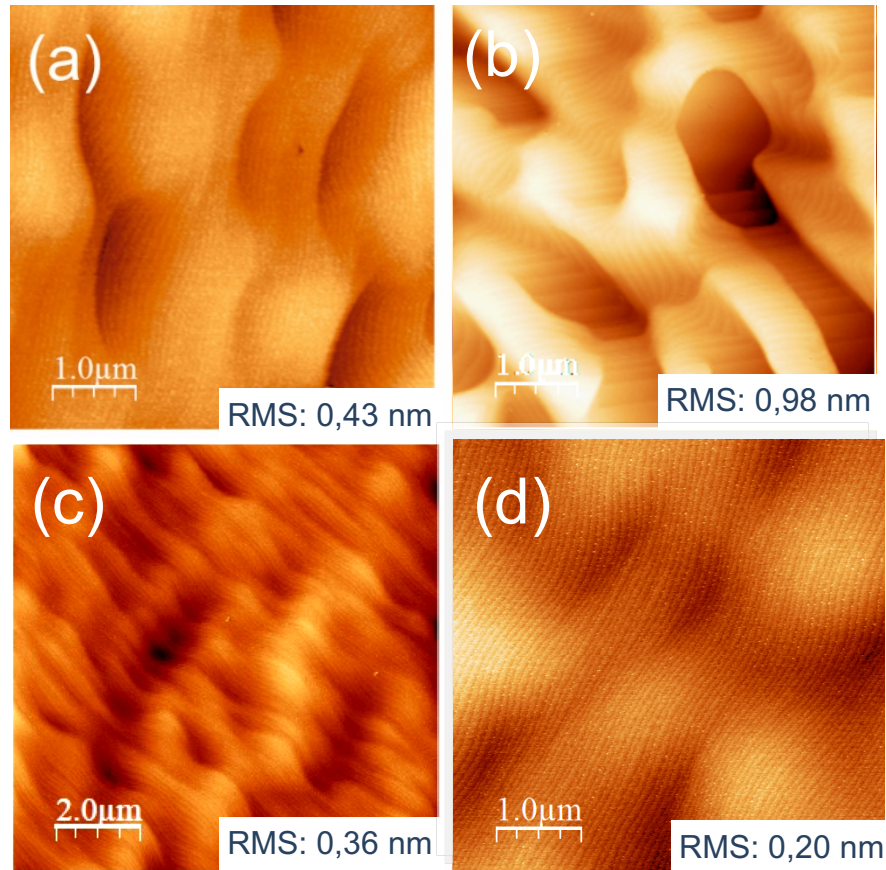


Abbildung 11: AFM-Aufnahmen von Si(111)-Oberflächen mit verschiedenen Präparationen: (a) nach Annealing ohne nasschemische Vorbehandlung und (b) mit darauffolgender homoepitaktisch gewachsenen Si-Schicht sowie (c) nach Annealing mit nasschemischer Vorbehandlung und (d) mit anschließendem homoepitaktischen Wachstum

Die AFM-Messung (s. Abbildung 11a) mit einer Flächengröße von $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ zeigt, dass die Si(111)-Oberfläche nach Annealing für 30 Minuten bei 1000°C mit einer Rauigkeit von $0,43\text{ nm}$ (RMS) relativ rau ist. Durch das anschließend homoepitaktische Wachstum einer 200 nm dicke Siliziumschicht² sowie durch einen darauffolgenden „Temper“-Schnitt bei 1000°C kann sich die Oberflächenqualität nicht verbessern (s. Abbildung 11b). Die Wachstumsrate

² Mit Silan als Precursor bei einer Temperatur von 950°C in Wasserstoffatmosphäre bei einem Druck von 200 mbar Reaktordruck

beträgt dabei ca. 13 nm/min. Nach dem homoepitaktischen Wachstum erhöht sich die Rauigkeit der Oberfläche mit 0,98 nm (RMS).

Das nasschemische Ätzen ist ein wesentlicher Prozessschritt für Silizium Präparation in der Halbleiterindustrie, um die durch das Sägen entstandene raue Oberfläche zu glätten und Verunreinigungen zu entfernen. Ein entsprechender nasschemischer Behandlungsschritt wurde auch hier zur Verbesserung der Oberflächenmorphologie implementiert. Dabei wurde 50%-ige Flusssäure (HF) zum Entfernen der Oxidschicht und 40%-iges sauerstofffreies Ammoniumfluorid (NH_4F) für die Bildung einer gleichmäßigen Stufenanordnung eingesetzt. Eine Studie von Skorupska [56] zeigte, dass die nasschemisch vorbehandelte Si(111)-Oberfläche atomar glatt ist und einen definierten Stufenverlauf aufweist. Die AFM-Aufnahme von der Probe mit nasschemischer Vorbehandlung (s. Abbildung 11c) zeigt trotz leicht wellenförmigem Stufenverlauf eine sehr glatte Oberfläche mit niedriger Rauigkeit von 0,13 nm. Mit einer darauf homoepitaktisch gewachsenen Silizium-Schicht ist die Oberfläche wesentlich glatter geworden (s. Abbildung 11d).

Während die Präparation von Si(100)-Substrat in MOCVD-Umgebung auch ohne nasschemische Behandlung zu atomar glatten Oberflächen führt [57], ist für die Präparation großflächig atomar glatter Si(111)-Oberflächen in MOCVD-Umgebung eine nasschemische Vorbehandlung mit Flusssäure und Ammoniumfluorid notwendig. Kombiniert mit dem Annealingsprozess sind derartige Oberflächen ideal für ein nachfolgendes III-V Wachstum geeignet.

3.3.4 Oberflächenrekonstruktion

Die nicht-rekonstruierte Si(111)-Oberfläche besitzt aufgrund der großen Anzahl ungesättigter Bindungen (dangling bonds) eine große Oberflächenenergie. Die Oberflächenenergie wird durch eine (7×7) -Rekonstruktion der obersten Doppellage, die eine energetisch günstigste Anordnung der Atome auf der Si(111)-Oberfläche darstellt, minimiert. Diese Rekonstruktion kann bei Temperatur von 875 °C in UHV-Umgebung präpariert werden. Die Oberflächenrekonstruktion und die atomare Struktur der in MOCVD-Umgebung präparierten Si(111)-Oberfläche wurde mit LEED und STM untersucht (s. Abbildung 12).

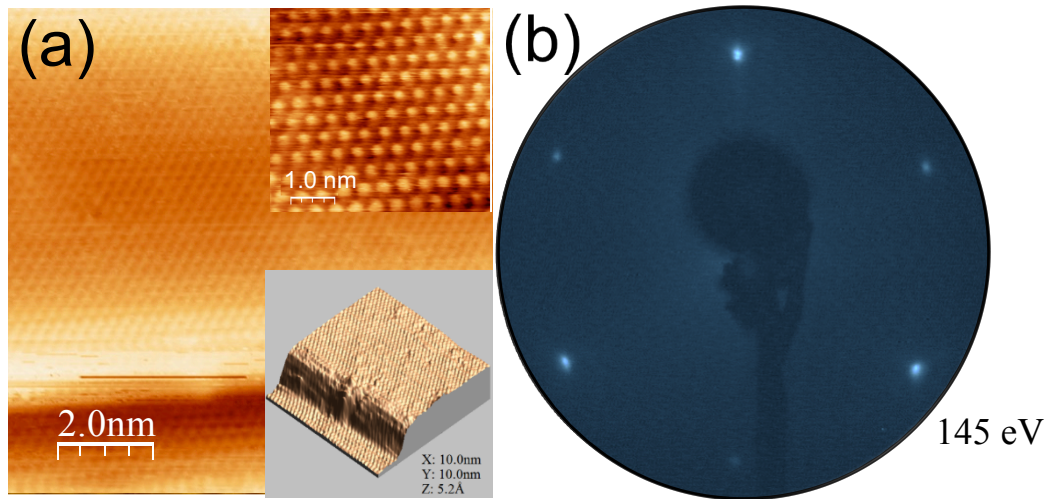


Abbildung 12: STM-Aufnahme (a) und LEED-Pattern (b) von Si(111)-Probe nach dem Annealing bei 1000°C für 30 Minuten in MOCVD.

Das im STM-Bild sichtbare Punktgitter (s. Abbildung 12a) mit einer Gitterkonstante von 3,8 Å kann den Si-Atomen der obersten Lage der Si(111)-Oberfläche zugeordnet werden und entspricht einer (1×1) rekonstruierten Oberfläche, welche atomar glatt ist. In einem größeren Messbereich von 10 nm x 10 nm ist eine Einfach-Stufe deutlich zu erkennen. Das STM-Bild und die sichtbare dreizählige Symmetrie im LEED-Bild stimmen mit dem Ergebnis der FTIR-Untersuchung sehr gut überein, und zwar es deutet auf eine Monohydrid-terminierte Oberfläche hin. Dementsprechend wird jedes Si-Atom an der Oberfläche mit einem Wasserstoffatom abgesättigt. Bei der STM-Untersuchung wurde im adressierbaren Bereich der Oberfläche (ca. 4 μm²) eine atomar glatte Oberfläche ohne „step-bunching“ beobachtet.

3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Si(111)-Substrate wurden durch den Annealingprozess in MOCVD-Umgebung bei 1000°C für 30 Minuten bei einem Reaktordruck von 950 mbar komplett von Sauerstoff, Kohlenstoff sowie allen anderen Verunreinigungen befreit. Durch FTIR-Messung wurde bestätigt, dass die Oberfläche nach dem Prozess durch Wasserstoff terminiert ist. Auf den Terrassen und an den Stufenkanten wurden Monohydrid- bzw. Dihydrid-Bindungen nachgewiesen. Die H-terminierte Oberfläche hatte eine (1×1)-Oberflächenrekonstruktion mit einer Gitterkonstante von 3,8 Å und zeigte die erwartete dreizählige Symmetrie. Durch nasschemische Vorbehandlung der Si(111)-Substrate wurde die Rauheit stark reduziert. Zudem konnte bei entsprechend vorbehandelten Oberflächen die Oberflächenrauheit durch nachfolgende Homoepitaxie vermindert werden. Während die nicht vorbehandelte Oberfläche nach dem Annealing wellenförmige Stufen-Bündelung aufwies, wurde eine sehr glatte Oberfläche mit definiertem Stufenverlauf durch nasschemisches Ätzen mit Ammoniumfluorid nach der

Präparation erzielt. Die mittels MOCVD präparierte kontaminationsfreie und atomar glatte Si(111)-Oberfläche ist damit ideal für die anschließende III-V Heteroepitaxie vorbereitet.

4 Präparation der GaP/Si(111)-Quasi-Substrate

Wie schon in vorherigen Kapiteln erwähnt, werden bisher Solarzellen aus III-V-Verbindungshalbleitern wie z.B. Galliumarsenid aufgrund ihrer hohen Wirkungsgrade mit guter Temperaturbeständigkeit und geringem Leistungsabfall bei Erwärmung überwiegend in der Raumfahrt eingesetzt. Hohe Herstellungskosten haben eine weite verbreitete terrestrische Anwendung, wie z. B. die Konzentrator-Photovoltaik, stark verhindert. Um niedrige Herstellungskosten und hohe Effizienz von Solarzellen zu erzielen, wird es als möglicher Lösungsansatz erforscht, III-V-Mehrfachsolarzellen mit kostengünstigen Si-Substraten zu verbinden.

Die Fertigungstechnik wurde jahrelange intensive erarbeitet, um vertikale Nanodrähte mittels MOCVD mit dem VLS (vapor-liquid-solid) Verfahren auf III/V-Substraten zu präparieren. Dabei können verschiedene Halbleitermaterialien zum Wachstum sowie Dotanten in den Drähten eingesetzt werden. Bei direktem Wachstum von GaAs-Nanodrähten auf Si(111)-Substraten mittels der VLS-Methode sind jedoch verschiedene Schwierigkeiten zu überwinden, wie z. B. eine hohe thermische Stabilität der nativen Siliziumoxidschicht, unbeabsichtigte Dotierung von Si in den Nanodrähten und eine starke chemische Wechselwirkung zwischen Si und Gold-Tröpfchen. Um mit solchen Schwierigkeiten umzugehen, wurde an der TU Ilmenau entwickelt, eine planare III/V-Pufferschicht als Übergangsschicht zwischen dem Si(111)-Substrat und den GaAs-Nanodrähten einzubauen.

Das direkte Schichtwachstum von III/V-Materialien auf Si(111)-Substraten können ebenfalls verschiedene Probleme auslösen, wie z. B. Gitterfehlانpassung, unterschiedliche thermische Ausdehnungsquotienten und Aufwachsen eines polaren Materials auf einem nicht-polaren Substrat. In dieser Arbeit wurde GaP-Pufferschicht auf Si-Substrat gewachsen. Der III/V-Verbindungshalbleiter GaP hat gegenüber Silizium nur eine geringe Gitterfehlانpassung von 0,38 %, während die Gitterkonstante von GaAs um etwa 4 % von der Gitterkonstante von Silizium abweicht [58]. Zusammen mit Paszuk und Steidl wurden Quasi-Substrate mit einer GaP-Schicht auf Si(111)-Substraten für diese Arbeit entwickelt.

Die kristallinen III/V-Materialien haben eine Zinkblendestruktur. Im Vergleich zur (100)-Oberfläche haben (111)-Substrate eine polare Achse in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die Substrate werden je nach der Atomspezies von oberster Atomschicht (Gruppe III- oder Gruppe V-Element) mit A- oder B-Typ gekennzeichnet. Für das vertikale Nanodraht-Wachstum ist dabei B-Typ Polarität erforderlich, da dies der energetisch bevorzugten Wachstumsrichtung der Drähte entspricht [59]-[61].

Es muss daher für das nachfolgende Nanodrahtwachstum die Epitaxie von B-Typ GaP auf Si(111) etabliert werden. Die Polarität von dem auf Si(111) heteroepitaktisch gewachsenem GaP ist von Anfang an nicht bekannt und auch nicht ohne weiteres bestimmbar. Daher wurden

zunächst die Eigenschaften von MOCVD-präparierten GaP(111)A- und GaP(111)B-Substraten untersucht und als Referenz für die heteroepitaktischen Schichten herangezogen.

4.1 Präparation der GaP(111)-Substrate

Zur Deoxidation des GaP(111)-Substrats in MOCVD-Umgebung wird die erworbenen Kenntnisse von GaP(100)-Präparation übertragen [35][62]. Dabei wurden GaP(111)-Wafer mit A- bzw. B-Typ Polarität bei 650 °C für 15 Minuten unter 100 mbar Reaktor-Druck mit Zufuhr von Tertiärbutylphosphin (TBP) zur Phosphor-Stabilisierung geheizt. Zum anschließenden Entfernen der überschüssigen Phosphor-Reste wurde die Probe nach dem Wachstumsprozess bei 420 °C für 10 Minuten in H₂ ohne TBP-Zufuhr geheizt. Aus XPS-Messung ergab sich, dass die Probenoberflächen nach dem Prozess frei von Oxid und Verunreinigungen sind.

Die Proben wurden nach dem Prozess mit LEED untersucht, um die Oberflächenrekonstruktion zu bestimmen:

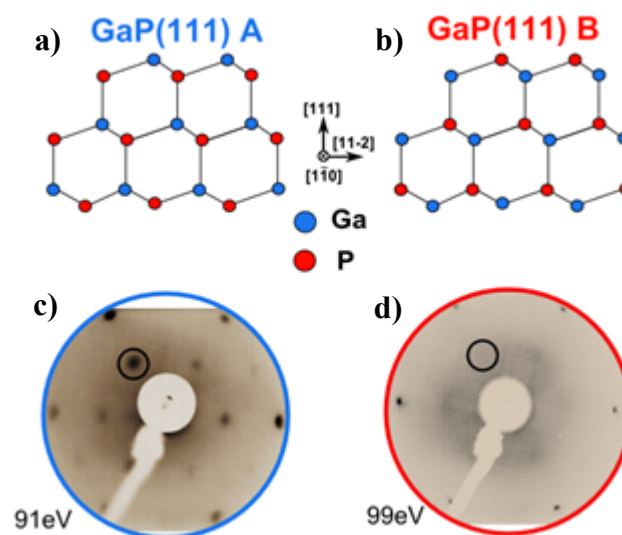


Abbildung 13: a) und b) seitliche Ansicht des Gittermodells und c) & d) LEED-Bilder von GaP(111)-Substrat mit A- oder B-Polarität nach Annealing bei 650 °C für 15 Minuten. Die GaP(111)A-Oberfläche hat eine (2x2) und GaP(111)B eine (1x1) Oberflächenrekonstruktion [63].

Wie in Abbildung 13 gezeigt, weisen die GaP(111)-Substrate mit A- oder B-Typ-Polarität neben einer Dreifach-Symmetrie unterschiedliche Beugungsmuster auf. Das LEED-Bild der GaP(111)A-Wafer zeigt eine (2x2)-Oberflächenrekonstruktion. Bei dem GaP(111)B-Wafer ist ein LEED-Bild ausschließlich mit Beugungsreflexen erster Ordnung zu erkennen.

Studie [63] über die in UHV präparierten GaP(111)A-Oberfläche zeigte eine (2x2)-Oberflächenrekonstruktion. Nach Gesamtenergie-Berechnung haben Tong et al. ein Modell

vorgestellt, welches zeigt, dass ein Viertel der Gruppe-III-Komponente an der A-Typ-Oberfläche nach der Präparation entfernt wird [64]. Die Hybridisierung von Orbitalen der übrigen Gruppe-III-Atome kann durch den Prozess von sp^3 zu sp^2 umgewandelt werden. Die Gruppe V-Atome darunter werden nach außen gedrückt. Verglichen mit UHV präparierten Oberflächen sind die verbleibenden Gruppe-III-Atome an der Oberfläche möglicherweise durch Wasserstoff der MOCVD-Atmosphäre gesättigt.

Im Unterschied zu GaP(111)A-Substrat zeigt die LEED-Messung von GaP(111)B-Wafer nach Ausheizen und homoepitaktischem Wachstum eine (1×1) -Oberflächenrekonstruktion. Über die gleiche Oberflächen-Rekonstruktion wurde in mehreren Studien [65]-[67] berichtet.

Das LEED-Pattern vom MOCVD-präparierten GaP(111)B-Substrat mit der Beugung erster Ordnung erlaubt jedoch keinen eindeutigen Rückschluss auf die Oberflächen-rekonstruktion, da eine nicht rekonstruierte Oberfläche bei LEED-Messung ebenfalls eine (1×1) -Symmetrie aufweist. Auch die UHV-basierte Studien zeigten bei B-Typ-Oberfläche viel komplizierte Oberflächenrekonstruktion [65][67][68]. Mit Hilfe von STM wurden die Oberflächenstrukturen in atomarer Auflösung untersucht (s. Abbildung 14).

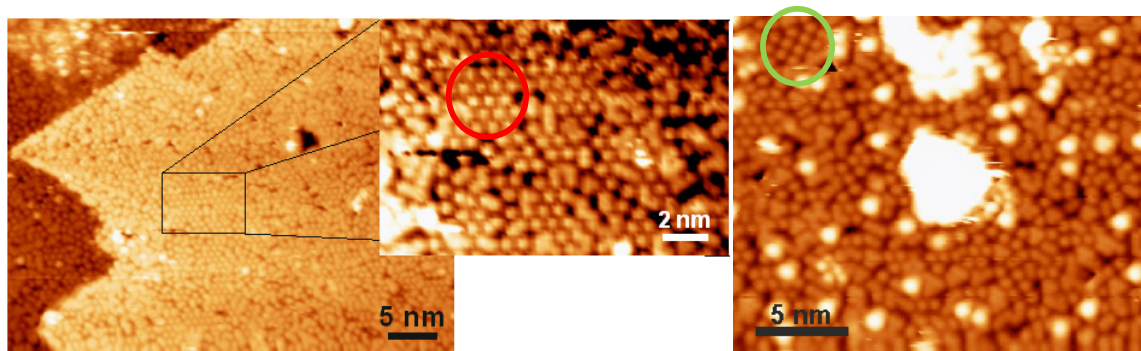


Abbildung 14: STM-Aufnahmen von GaP(111)B-Oberflächen nach Annealing bei 650 °C für 15 Minuten. Lokale Anordnungen mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (links) bzw. (4×2) (rechts) sind auf der atomar glatten Oberfläche zu finden.

Das in MOCVD präparierte GaP(111)B-Substrat hat eine atomar glatte Oberfläche mit lokalen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ bzw. (4×2) Rekonstruktion. Es wird keine langreichweitige Ordnung gefunden. Der überschüssige Phosphor wird als helle Punkte im STM abgebildet. Abbildung 15 (rechts) zeigt eine verbesserte Auflösung von solchen hellen Punkten und deutet darauf hin, dass es sich bei hellen Punkten der P-reichen Oberfläche tatsächlich um (vermutlich Phosphor-) Trimere handelt. Ein Spitzen-Artefakt kann ausgeschlossen werden, da die Orientierung der dreieckigen Anordnung an einzelnen Stellen um 180° rotiert auftritt. Die STM-Aufnahme von Ga-reicher Oberfläche (s. Abbildung 15 links) zeigt deutlich die überschüssigen Ga-Atome auf der Oberfläche.

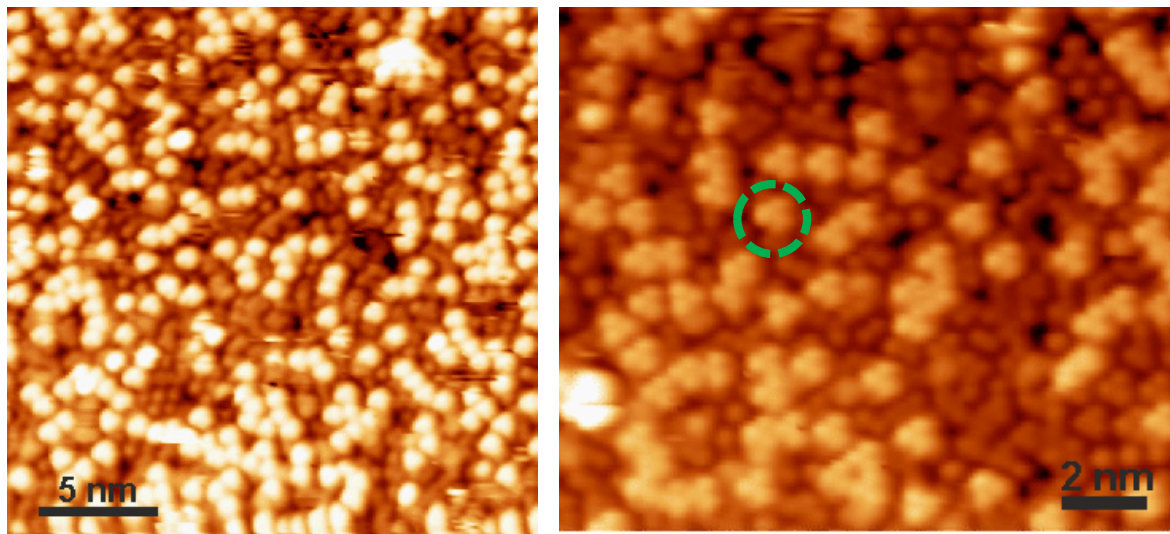


Abbildung 15: STM-Aufnahme von Ga-reicher (links) und P-reicher GaP(111)B-Oberfläche mit Phosphor-Trimern (rechts).

Obwohl die GaP(111)B-Oberfläche wie beschrieben nicht einer unrekonstruierten Oberfläche entspricht, kann anhand der LEED-Bilder jedoch bestimmt werden, ob A-Typ- oder B-Typ-GaP(111) vorliegt, da eine A-Typ-Oberfläche grundsätzlich eine (2×2) Rekonstruktion aufweist.

4.2 Homoepitaktisches Wachstum von GaP(111)B-Substraten

Nach erfolgreicher Deoxidation muss ein Prozess zum Wachsen der GaP(111)-Schicht etabliert werden. Dazu wurden eine Vielzahl von GaP-Homoepitaxie-Experimenten, zusammen mit Paszuk und Steidl, unter Verwendung von Tributylphosphin (TBP) und Trimethylgallium (TMGa) als Präkursoren durchgeführt. Das Wachstum der GaP-Schicht erfolgt direkt nach dem Annealingsprozess.

Eine Reihe von GaP-Homoepitaxie-Experimenten mit variiertem V/III-Verhältnis (12,8~1200) zeigte, dass die Oberflächenrauheit mit hohem V/III-Verhältnis und sinkender Ga-Zufuhr deutlich reduziert wird. Die nachstehenden Abbildungen 16b und 16c als Beispiel zeigen eine deutliche Änderung der Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit von III/V-Verhältnis. Die GaP(111)B-Oberfläche mit 0,26 nm RMS (s. Abbildung 16b) ist wesentlich glatter als die Oberfläche in Abbildung 16c mit 7,58 nm RMS. Die Präparation unterscheidet sich allerdings nur durch das III/V-Verhältnis von 303,7 zu 12,8. Alle restlichen Prozessbedingungen waren identisch.

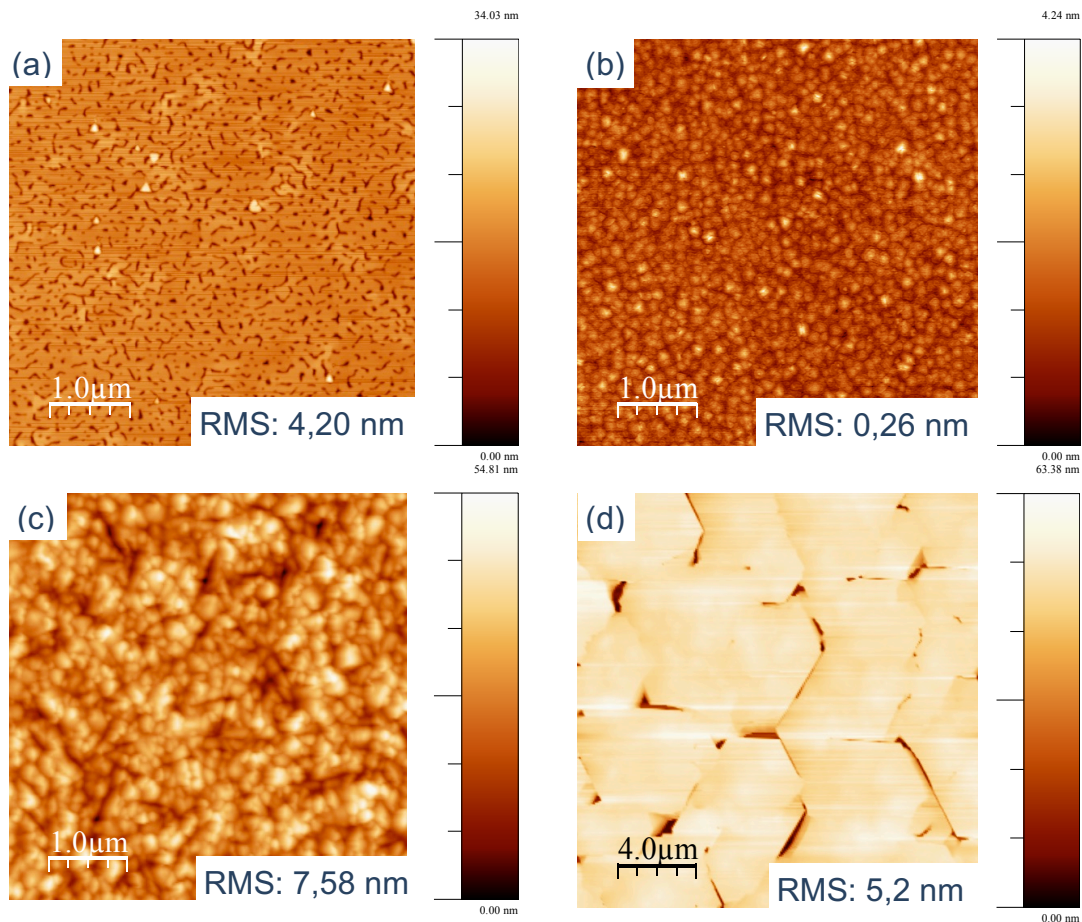


Abbildung 16: AFM-Aufnahmen der GaP(111)-Oberfläche nach homoepitaktischem Wachstum

- a) A-Typ Wachstum bei 620 °C für 5 Minuten mit V/III-Verhältnis von 303,7
- b) B-Typ Wachstum bei 620 °C für 5 Minuten mit V/III-Verhältnis von 303,7
- c) B-Typ Wachstum bei 620 °C für 5 Minuten mit V/III-Verhältnis von 12,8
- d) B-Typ Wachstum bei 720 °C für 5 Minuten mit V/III-Verhältnis von 303,7

Neben dem III/V-Verhältnis spielt Wachstumstemperatur eine entscheidende Rolle. Eine Untersuchung mit einem Temperaturspektrum von 620 °C bis zu 750 °C zeigte, dass das Wachstum bei hoher Temperatur häufiger zum 3D-Wachstum führt. Im Vergleich zu der Probe in Abbildung 16b mit Wachstumstemperatur von 620 °C wurden 3D-Strukturen aufgrund der hohen Wachstumstemperaturen gebildet (s. Abbildung 16c), welche als Basis für anschließendes Wachstum ungeeignet sind.

Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass die Oberflächenrauheit mit steigendem V/III Verhältnis, niedriger Wachstumsrate und niedrigerer Temperatur stark gesenkt werden kann, was für anschließendes Nanodraht-Wachstum wünschenswert ist. Als passende Parameter für anschließend heteroepitaktisches Wachstum von GaP auf Si(111)-Substrat wurde ein sehr hohes V/III-Verhältnis von 600 und eine niedrige Temperatur um 620 °C verwendet. Die Wachstumsrate änderte sich proportional zur Zufuhr des eingesetzten Gruppe III-Präkursors. Aufgrund der geringen Menge des Ga-Präkursors betrug die Wachstumsrate unter diesen Bedingungen nur ca. 2,6 nm pro Minute.

Es ist zu beachten, dass die Parameter zum Wachstum auf GaP(111)A- und B-Typ-Substraten unterschiedlich sind. Wie in Abbildung 16a beispielhaft zu sehen, ist die GaP(111)B-Oberfläche mit RMS von 0,26 nm viel glatter als die A-Typ-Oberfläche mit RMS von 4,2 nm im selben MOCVD-Prozess. Lochartige Vertiefungen bilden sich auf der GaP(111)A-Oberfläche. Da GaP(111)B für Wachstum vertikaler Nanodrähte notwendig ist, wurde GaP(111)A-Substrat in dieser Arbeit nicht mehr weiter präpariert.

4.3 Heteroepitaktisches Wachstum von GaP/Si(111)-Substraten

Wie in Kapitel 3 erläutert, müsste das wasserstoffterminierte Si(111)-Substrat mit atomar glatter Oberfläche und regelmäßigem Stufenverlauf sehr gut für das weitere Wachstum geeignet sein. Mit angepassten Prozessparametern (s. Kapitel 4.2) wurde eine GaP-Schicht direkt nach dem Annealing auf dem Si(111)-Substrat gewachsen. Die Probe wurde anschließend ebenfalls mit LEED untersucht (s. Abbildung 17).

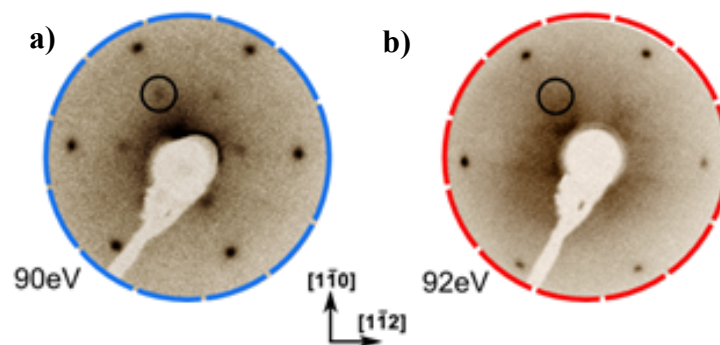


Abbildung 17: LEED-Bild von GaP-Oberfläche auf a) Si(111)-Substrat und b) Si(111)-Substrat mit As-Terminierung [65]

Das LEED-Pattern auf heteroepitaktisch gewachsenem GaP/Si(111)-Quasi-Substrat in Abbildung 17a zeigt eine klare A-Typ-Polarität mit (2x2)-Oberflächenrekonstruktion, welche der Ga-reichen Oberfläche entspricht (s. Kapitel 4.1). Aus Atomlage³ an der Grenzfläche lässt

³ Nach Translationssymmetrie, dass ein Elementarzelle bei Festkörpern um die Länge ihrer jeweiligen Raumachsen weiterschieben kann und dort wieder auf exakt die gleiche Elementarzelle treffen muss.

sich als Schlussfolgerung ableiten, dass das direkte GaP-Wachstum auf Si(111)-Substrat mit Phosphor beginnt.

Für ein erfolgreiches Nanodraht-Wachstum muss die Polarität der GaP/Si(111)-Oberfläche invertiert werden. Das heißt, dass das Wachstum der GaP-Schicht nach der Modell-Bildung mit Ga beginnen muss. Nach Studien von Olmstead [69] und Supplie [47] könne die oberste Atom-Schicht der Si(111)-Oberfläche durch As-Atome ersetzt werden. Dadurch kann das GaP/Si(111)-Quasi-Substrat durch anschließendes Schicht-auf-Schicht-Wachstum mit B-Typ-Polarität beendet werden.

In der Arbeit von Paszuk [63] wurde ein Wachstumsprozess zur Präparation einer As-Zwischenschicht vor eigentlichem GaP-Wachstum vorgestellt. Dabei wurde As direkt nach der Si(111)-Präparation bei 670 °C für 10 Minuten in den Reaktor eingeleitet, anschließend wurde das Substrat bei 420 °C für 10 Minuten geheizt, um die überschüssigen TBAs von den Oberflächen zu entfernen.

Das LEED-Bild von GaP/Si(111):As-Quasi-Substrat mit vorheriger As-Terminierung von Si(111) zeigt deutlich (1x1)-Beugungsreflexe (s. Abbildung 17b). Dies entspricht dem LEED-Bild der GaP(111)-Substrate mit B-Typ-Polarität und zeigt, dass die Terminierung des Si-Substrats mit As dazu führt, dass die nachfolgend gewachsene GaP(111)-Oberfläche eine B-Typ-Polarität besitzt. Die GaP/Si(111):As-Quasi-Substrate besitzen daher die erforderliche Polarität für das Nanodraht-Wachstum und außerdem auch eine hohe Oberflächenqualität, so dass hiermit eine geeignete Grundlage für das Wachstum vertikaler GaAs-Nanodrähte auf Si geschaffen wird.

Die Arbeit von Steidl demonstrierte das Wachstum von GaAs-Nanodrähten auf derartigen GaP/Si(111):As-Quasi-Substraten (s. Abbildung 18). Die Nanodrähte verfügen über ausgeprägte {110}-Facetten und eine hohe Ausbeute von ca. 60 %. Im Gegensatz dazu führten die Versuche auf GaP(111)A-Wafer bzw. Quasi-Substrat mit (2x2)-Oberflächenrekonstruktion erwartungsgemäß nicht zum Wachstum vertikaler Nanodrähte.



Abbildung 18: REM-Aufnahme: Wachstum von GaAs-Nanodrähten auf GaP/Si(111):As-Quasi-Substrat

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die Wachstumsbedingungen für Galliumphosphid in MOCVD-Umgebung ausführlich analysiert. Es lässt sich folgendes zusammenfassen: Die GaP(111)-Oberfläche ist nach dem Annealing frei von Oxid und Verunreinigungen. Die Oberflächenpolarität von GaP(111) lässt sich mittels LEED-Untersuchung identifizieren. Die Oberfläche von GaP(111)A ist (2x2) rekonstruiert. Dagegen hat GaP(111)B eine (1x1)-Oberflächenrekonstruktion.

Für das Wachstum der GaP-Schicht wurden in dieser Arbeit Tributylphosphine (TBP) und Trimethylgallium (TMGa) als Präkursoren verwendet. Es wurde experimentell nachgewiesen, dass die Parameter zum Wachstum der GaP(111)A- und B-Typ-Wafer unterschiedlich sind. Mit steigendem V/III Verhältnis, niedriger Wachstumsrate und niedrigerer Temperatur kann die Oberflächenrauheit der GaP(111)B stark gesenkt werden.

Das direkte Wachstum von GaP-Schicht auf Si(111)-Oberfläche in MOCVD führt zur A-Polarität, die das Wachstum senkrechter Nanodraht verhindert. Mittels As-Terminierung wird die oberste Schicht des Si(111)-Substrats durch eine Monolage As ersetzt. Das LEED-Bild der darauf gewachsenen GaP-Schicht zeigt Typ-B-Polarität. Aufgrund einer geringen Rauheit und hoher Oberflächenqualität der heteroepitaktischen GaP-Schicht können vertikale GaAs-Nanodrähte erfolgreich auf den Quasi-Substraten gewachsen werden.

Im folgenden Kapitel wird die Untersuchung elektrischer Eigenschaften von vertikalen GaAs-Nanodrähten mit einem Multispitzen-STM beschrieben.

5 Multispitzen-Messungen an freistehenden GaAs-Nanodrähten

III/V-Nanodrähte können in Form von einer Vielzahl neuer Bauelemente zur elektronischen und optoelektronischen Anwendung kommen. Die Eigenschaften der Nanodrähte können durch Einsatz von axialen bzw. radialen Heterostrukturen in vielfältiger Weise beeinflusst werden. Dabei können z. B. mehrere Nanodrähte-Segmente mit Halbleitermaterialien unterschiedlicher Bandlücke in axialer Richtung mit Quantentopf-Struktur hergestellt werden. Durch Änderung der Dotierstoffzufuhr bzw. Prozesstemperatur ist es auch möglich, verschiedene Dotanten während des Wachstums entlang des Drahtes gezielt einzubauen. In radialer Richtung kann ein Nanodraht mit unterschiedlichen Halbleitermaterialien umschlossen (Mantel) werden. Als Folge wird die Oberfläche quasi passiviert und die Ladungsträgerrekombination an der Oberfläche kann bewusst reduziert oder gefördert werden. Verschiedene Nanodraht-basierte Anwendungen, wie z. B. im Bereich von Solarzellen, Leuchtdioden und Nanodrähte-basierten MOSFETs [70], wurden in den letzten Jahren präsentiert.

Im Rahmen des „nano-III/V-pin’s“-Projektes wird das Konzept mit III/V-Nanodrähten (NWs) eingeführt, mit dem Ziel, planare III/V-Solarzellen auf Silizium innerhalb eines Nanodrahts zu realisieren. Ein wesentlicher Vorteil ist die bessere Energieeffizienz und der deutlich reduzierte Materialverbrauch im Vergleich zu herkömmlichen Mehrfachsolarzellen.

In dieser Arbeit wird elektrische Charakterisierung zur Beurteilung des Nanodrahtwachstums vorgenommen. Die elektrischen Eigenschaften, die essentiell für alle elektronischen Anwendungen sind, können durch Geometrie (vor allem Durchmesser und Länge) und das Dotierstoffprofil erheblich beeinflusst werden. Neben dem Dotanteneinbau spielt die Oberflächenband-Verbiegung den Nanodrähten eine entscheidende Rolle, weil sie zu einer Ladungsträger-Verarmung oder Akkumulation an der Oberfläche führen kann. Die elektrische Charakterisierung von Nanodrähten erfolgt in dieser Arbeit mittels eines speziell angefertigten Multispitzen-STMs mit einzigartigen Ausstattungsmerkmalen. Dieses wird in Abschnitt 5.2 detailliert beschrieben.

Die zu untersuchenden Proben wurden von Steidl in Kooperation mit der Universität Duisburg-Essen im Rahmen des BMBF-Projektes „Nano-III/V-pin’s“ mittels VLS-Methode in einer MOCVD hergestellt. Das Wachstum und die Eigenschaft des Nanodrahts können durch Oberflächenmorphologie des präparierten Quasi-Substrats sowie unerwünschten Dotierstoffeinbau durch Diffusion in die Nanodrähte mit steigender Wachstumstemperatur beeinflusst werden. Die vertikale GaAs-Nanodrähte in dieser Arbeit wurden auf GaP(111)B-Substraten statt auf GaP/Si(111)-Quasi-Substraten gewachsen und mittels MTSTM untersucht. Somit können sämtliche Einflüsse aus dem Präparationsprozess des Substrats ausgeschlossen werden. Die Untersuchung konzentriert sich auf die elektrischen Eigenschaften der Nanodrähte.

In diesem Kapitel wird zunächst die Herstellung der GaAs-Nanodrähte in MOCVD erläutert. Danach wird der experimentelle Aufbau der MTSTM und die Messmethode zur elektrischen Charakterisierung des freistehenden Nanodrahtes vorgestellt. Als Ergebnis werden Widerstandsprofile von GaAs-Nanodrähten mit verschiedenen Prozessparametern sowie der Zusammenhang zwischen Dotierstoffkonzentration und Prozessparameter dargestellt.

5.1 Wachstum der GaAs-Nanodrähte mittels MOCVD

Die Integration von III-V-Nanodrähten auf Silizium können auf verschiedene Schwierigkeiten stoßen, wie z. B. eine unbeabsichtigte Dotierung der Nanodrähte. Um mit solchen Problemen umzugehen, wird im Rahmen unseres Projektes ein Prozess zum Wachstum einer GaP-Buffererschicht auf Si(111) eingeführt (s. Kapitel 4).

Neben der Präparation des Quasi-Substrats muss ein Wachstumsprozess der III/V-Nanodrähte ablaufen. Die Erkenntnisse aus dem Nanodraht auf GaP(111)B-Wafer sollen der Präparation auf GaP/Si(111)-Quasi-Substrat zugänglich gemacht werden. In dieser Arbeit wurden jedoch GaAs(111)B- bzw. GaP(111)B-Wafer verwendet, die eine bestmögliche Bedingung für das Drahtwachstum und anschließend elektrische Charakterisierung bieten. Der Wachstumsprozess ist mit einzelnen Prozessschritten in Abbildung 19 schematisch dargestellt.

Dampf-Flüssigkeit-Feststoff-Methode (VLS)

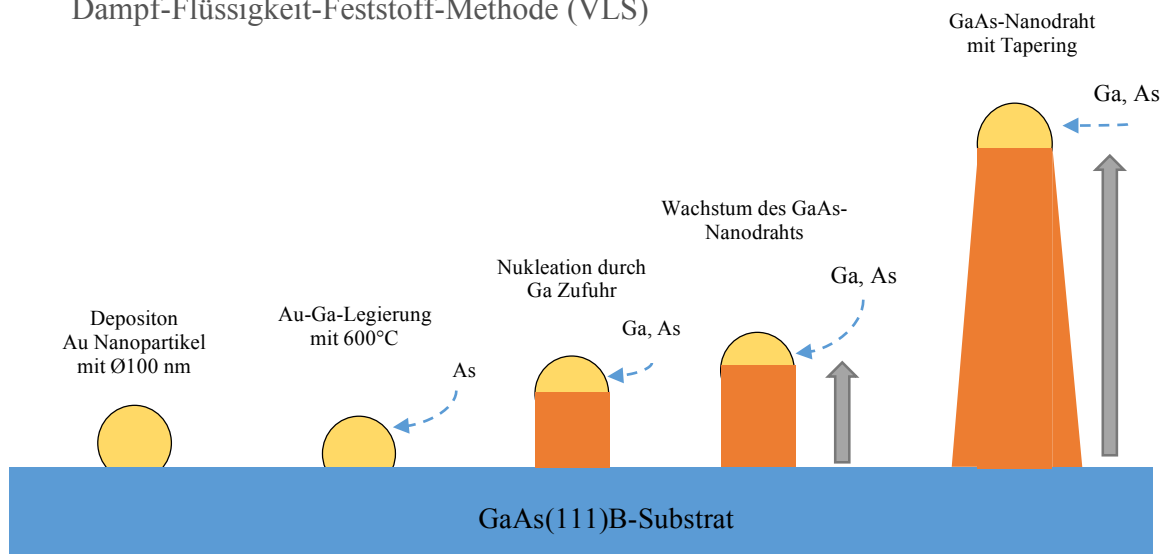


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Nanodraht-Wachstums mit vapor-liquid-solid-Mechanismus durch metallorganische Gasphasenabscheidung. Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 100 nm werden als Katalysator auf das Substrat angebracht. Bei 600 °C werden sie mit Ga aus der Gasphase gesättigt und zu einer Legierung gebildet. Durch Zugabe von Gallium wird GaAs in Form eines Nanodrahts an der Phasengrenze des Tropfens kristallisiert. Der Nanodraht wächst mit dem Tropfen an der Spitze in die Höhe. Bei hohen Prozesstemperaturen verstärkt sich das GaAs-Wachstum an den Seitenwänden des Nanodrahts direkt aus der Gasphase. Dadurch steigt sich der Nanodrahtdurchmesser zu seiner Spitze hin („Tapering“).

Das Nanodrahtwachstum durch VLS-Mechanismus erfordert einen katalytisch wirksamen Metalltropfen, welcher sich unter Wachstumsbedingungen ein Eutektikum bildet. Zum Nanodraht-Wachstum werden Gold-Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm als Katalysator aus einer Kolloidlösung auf die GaAs(111)B-Substratoberfläche angebracht. Diese Tropfen dienen als Keime für das nachfolgende Nanodraht-Wachstum. Bei Erhitzen mischen sich die Gold-Partikel und Ga aus dem Substrat durch Diffusion, dadurch entstehen Tropfen aus flüssiger Metall-Halbleiter-Legierung auf der Oberfläche des Substrats. Es ist allgemein bekannt, dass der Schmelzpunkt einer eutektischen Legierung deutlich unter dem der reinen Metalle liegt. Die Bildung der Legierung kann auch durch Zufuhr des Galliums aus der Gasphase unterstützt werden. Der Gold-Gallium-Tropfen befindet sich nun an der Phasengrenze im thermodynamischen Gleichgewicht. Eine weitere Zufuhr des Galliums aus der Gasphase führt zur Übersättigung der Legierung. Der überschüssige Halbleiter Ga wird aus einer Gasphase in den flüssigen Tropfen adsorbiert, diffundiert und anschließend im Bereich des Katalysators auf der Probenoberfläche in Form eines Nanodrahts kristallisiert. Im Vergleich zum üblichen CVD-Prozess wird die Aktivierungs- bzw. Reaktionsenergie für Wachstum durch

Einsatz des Katalysators stark verringert. Abbildung 20 zeigt das Phasendiagramm einer Au-Ga-Mischung mit einem Temperaturprofil für einen fest-flüssigen Übergang, wo eine Mischbarkeit der Metalle sichergestellt wird.

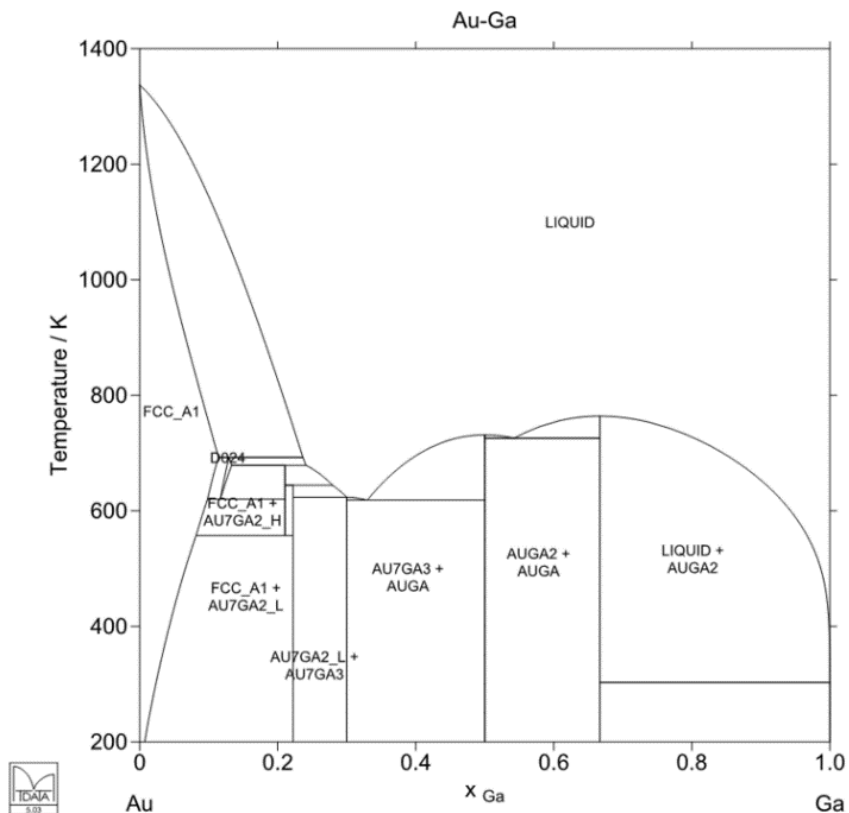


Abbildung 20: Kalkuliertes Au-Ga-Phasendiagramm [135]. Durch Ga-Zufuhr in dem Au-Ga Tropfen wird ein Eutektikum sich bereits bei einer Temperatur von ca. 610K gebildet.

Wie im Phasendiagramm gezeigt, gibt es drei eutektische Punkte in Abhängigkeit von der Konzentration an Ga in dem Au-Ga Tropfen. Bereits bei einer Temperatur von ca. 610 K ist ein eutektischer Punkt bei einer Zusammensetzung auf der Au-reichen Seite erreicht, was zur Phasenseparation führen kann. Sobald der Tropfen übersättigt ist, werden Ga und As am Übergang zum Substrat abgeschieden und somit beginnt das Nanodrahtwachstum.

Eine Studie [71] zeigte, dass das Nanodraht-Wachstum bei 450 °C einerseits eine hohe Ausbeute an senkrechten Nanodrähten hat. Andererseits verstärkt sich das Wachstum bei hohen Prozesstemperaturen im Fußbereich der NW-Seitenfacetten. Als Folge steigt der Nanodrahtdurchmesser zu seiner Spitze hin an (sogenanntes Tapering). Aus diesem Grund wurde ein Wachstumsprozess mit zwei unterschiedenen Temperaturabschnitten durchgeführt. Die Nanodrähte wurden zunächst mit eingeschaltetem DEZn als Dotier-Quelle bei 450 °C gewachsen, um die Nukleation bzw. das „Ankeimen“ von senkrechten Nanodrähten zu ermöglichen bzw. verbessern. Anschließend wurde das Wachstum bei einigen der Nanodraht-Proben bei einer Temperatur von 400 °C fortgesetzt. Dadurch wird die Abscheidung an den

Seitenflächen unterdrückt. Somit ist es gelungen, hochqualitative Drähte mit geringem Tapering zu präparieren. Während des Wachstums wurden die Vorsättigungsparameter der Gold-Partikel variiert, um den Einfluss auf Dotierstoffkonzentration zu untersuchen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Nanodrähte-Proben wurden von Steidl mit konventionellem MOCVD-System gleicher Baureihe (Aixtron Typ 200RF) in der Universität Duisburg-Essen sowie der Universität Ilmenau präpariert. Die Proben wurden zunächst in MOCVD bei 600 °C für 10 Minuten geheizt. Dabei wurde die V-Komponente in dem Substrat bei erhöhter Temperatur durch jeweils Arsen- oder Phosphorangebot stabilisiert und dadurch wurde aus dem Gold-Partikel eine Legierung gebildet. Die Proben wurden dann auf 450 °C gekühlt und die Tropfen (Katalysator) vier Minuten lang mit Zn (Diethyl-Zink DEZn als Dotier-Quelle) zur p-Dotierung der zukünftigen Nanodrähte vorgesättigt. Das Nanodraht-Wachstum begann mit Trimethyl-Gallium (TMGa) und Tertiärbutyl-Arsen (TBAs) in einem konstanten V/III Verhältnis von 2,5. Ga, As sowie Zn wurden durch Zerlegung der metallorganischen Ausgangsstoffe aus nicht gasförmigen Quellen (Bubbler) in Gasphasen mittels Trägergas (H₂) in den Reaktor eingeleitet. Nach drei Minuten Wachstum wurden Teile der Proben bei 400 °C für 30 Minuten weitergewachsen. Der gesamte Glasfluss betrug (mit N₂ als hauptsächliches Trägergas im Reaktor) konstant 3,4 Liter/min bei einem Reaktordruck von 50 mbar.

SEM-Aufnahmen zeigen, dass die Nanodrähte bei konstanter Wachstumstemperatur (450 °C) einen Durchmesser von etwa 166 nm im Sockelbereich und etwa 106 nm im oberen Bereich haben. Somit ist der Durchmesser am Fuß des Nanodrahts etwa 56% größer als der im oberen Bereich. Im Gegensatz dazu hat sich der Durchmesser der Nanodrähte aus dem zwei-Temperatur-Prozess zwischen 127 und 100 nm (um etwa 37%) geändert. Bei einem Wachstumsprozess von 30 Minuten sind die Drähte, je nach Präparationen, etwa 8 µm bis 12 µm gewachsen.

5.2 Experimenteller Aufbau von Multispitzen-Rastertunnelmikroskop

Nanodraht-basierte Bauelemente haben ein großes Potential für Aufbau neuartiger elektronischer und optoelektronischer Bauteile. Um Nanodraht-basierte Bauteile besser in Schaltungen und Systeme zu integrieren ist es essentiell, die elektrische Eigenschaft der Bauteile bis hin zu einzeltem Nanodraht zu untersuchen und (falls möglich) zu manipulieren.

Im Hinblick auf die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit stellt allerdings die nanoskalige Abmessung der Drähte eine große Herausforderung dar. Um einen elektrischen Kontakt an den Nanodrähten überhaupt herstellen zu können, muss man auf Lithografie-Technik zurückgreifen. Mit dieser herkömmlichen Methode zur elektrischen Charakterisierung müssen die gewachsenen Nanodrähte flach liegend und einzeln mit Hilfe von Elektrostrahlolithographie, kontaktiert werden [72]. Dabei werden die gewachsenen Nanodrähte zunächst großzügig mit

Hilfe eines Skalpells von der Oberfläche entfernt und in Isopropanol „verdünnt“. Die Lösung mit den abgebrochenen Nanodrähten wird anschließend auf ein vorstrukturiertes Trägersubstrat angebracht. Mittels Elektronenstrahlolithographie und Ätztechniken wird jeder kontaktierte Draht sehr zeitintensiv selektiert und anschließend mit Kontakt-Elektroden zur Messung vorbereitet. Aufgrund der aufwendigen Vor- und Aufarbeitung ist die elektrische Charakterisierung an Nanodrähten mit dieser Methode äußerst zeitintensiv.

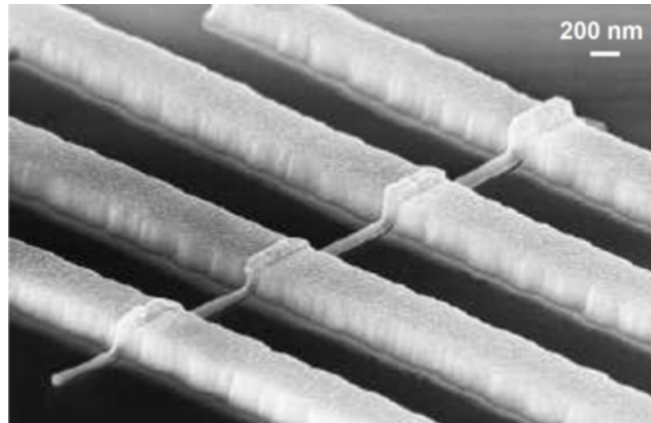


Abbildung 21: REM-Aufnahme eines mit konventioneller Methode mittels Elektronenstrahlolithographie und Fotolacktechnologie prozessierten Nanodrahtes [75]

Als Beispiel in Abbildung 21 wurde ein Nanodraht mit konventioneller lithografischen Methode kontaktiert. Trotz hohem Zeitaufwand konnten nur wenige Messwerte aufgrund der beschränkten Anzahl an Kontaktpunkten (nur vier Punkte in Abbildung 21) ausgewertet werden. Außerdem wurde durch die Vorbereitung auf Trägersubstrat ein Stück Nanodraht im Sockelbereich mechanisch entfernt. Als Folge dessen fehlten wichtige Informationen am Fuß des Nanodrahtes wie z.B. die Leitfähigkeitsveränderung durch Dotierstoffeinbau in der Anfangsphase des Nanodraht-Wachstums.

Um besser mit der hohen Anforderungen elektrischer Charakterisierung von freistehenden Nanodrähten umzugehen, wird im Rahmen des BMBF-Projektes ein Multispitzen-STM (MTSTM) speziell angefertigt. Die Hauptbestandteile sind in Abbildung 22 veranschaulicht.

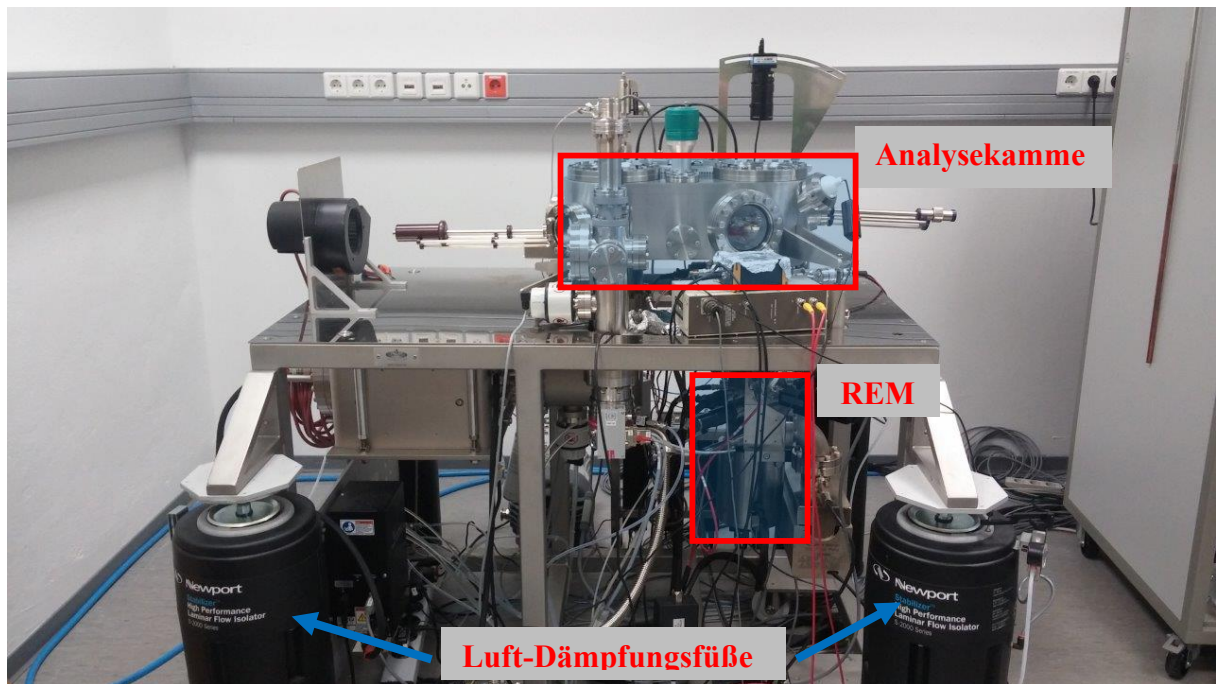


Abbildung 22: Seitensicht der Multispitzen-STM-Anlage mit Markierung der wichtigen Komponenten

Die Hauptfunktionselemente des Multispitzen-STMs sind in drei Kammern unterteilt: Schleusenkammer, Analysekammer und Docking-Kammer. Jede Kammer hat ein eigenes Pumpensystem und kann durch manuelle Gate-Ventile voneinander getrennt werden. Da alle Komponenten des MTSTM-Systems UHV-tauglich hergestellt sind, verfügt die Analysekammer im Alltagsbetrieb einen Basisdruck von ca. $5\text{E}-10$ mbar. Dadurch können Nanodraht-Proben für relativ lange Zeit und ohne Beeinträchtigung der Probenoberfläche gemessen werden. Durch die Docking-Kammer können mehrere Proben auf einmal mit Hilfe des UHV-Transfersystems von MOCVD-Atmosphäre kontaminationsfrei ins UHV transferiert werden.

Die Kontaktierung nanoskaliger Nanodrähte sowie die herkömmliche STM-Messung in atomarer Auflösung verlangt höchste Stabilität und Vibrationsbeständigkeit. Aus diesem Grund wurde die komplette Anlage auf Druckluft-Dämpfungsfüße von Newport (Modell I-2000) montiert und im geräusch- und vibrationsarmen Labor aufgebaut. Im Folgenden werden die einzelnen Kammern kurz vorgestellt.

5.2.1 Ultrahochvakuum-Kammer

Wie in Abbildung 23 gezeigt, befindet sich die Schleusenkammer auf einer Seite. Mit der im oberen Teil positionierten Ionen-Quelle (SPECS Modell IQE11) werden die fertig geätzten STM-Spitzen vor der Verwendung mit Argon-Gas bei 10mA Emissionsstrom für 20 Minuten gesputtert. In der Kammer findet nicht nur, wie der Name schon sagt, das Ein- oder Ausschleusen der Proben und der STM-Spitzen statt. Darüber hinaus besteht es noch die

Möglichkeit, die eingeschleusten Proben gezielt durch ausgewählte Gasquellen zu terminieren. Durch Wechsel der Gas-Quelle ist es auch möglich, die UHV-transferierten Proben aus der Analyse-Kammer in der Schleusenkammer gezielt zu terminieren und wieder mit MTSTM zu vermessen. Somit wird es ermöglicht, den Einfluss der Oberflächenterminierung auf Oberflächenrekonstruktion bzw. elektrische Leitfähigkeit der Nanostrukturen zu untersuchen. Aufgrund der verwendeten Kunststoff-Dichtung liegt der Druck in der Schleusenkammer im unteren 10^{-8} mbar Bereich. Deshalb sollte die frisch präparierte Probe nicht unnötig lange in dieser Kammer gelagert werden, um den Einfluss von Sauerstoff sowie sonstige Verunreinigungen auf der Probe zu minimieren.

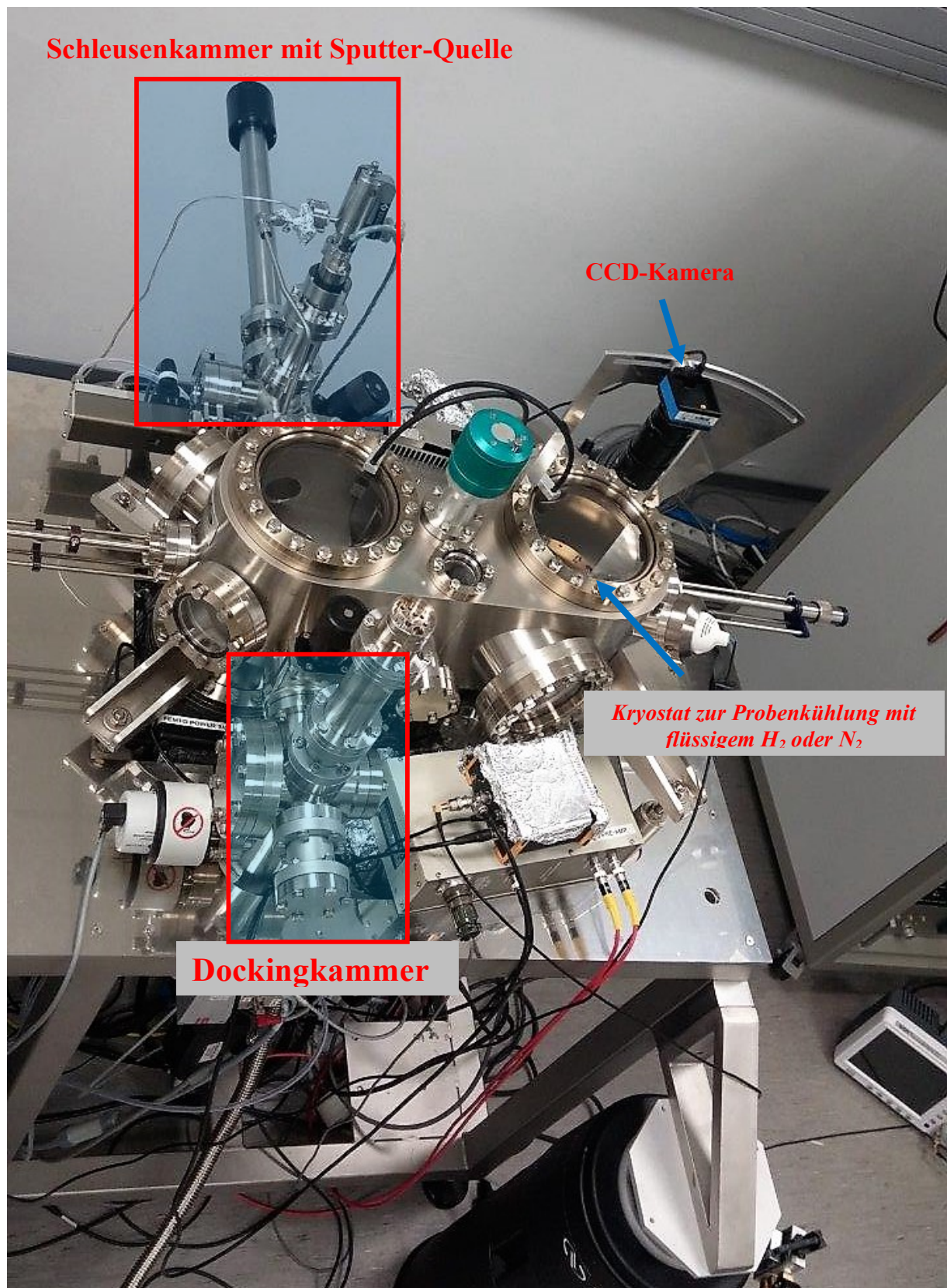


Abbildung 23: Draufsicht der Multispitzen-STM-Anlage mit Markierung der wichtigen Komponenten

Wie in Abbildung 24 links oben gezeigt, können bis zu vier Proben bzw. STM-Spitzen-Sätze zugleich in der Schleusenkammer eingebaut, präpariert sowie ein- und ausgeschleust werden.

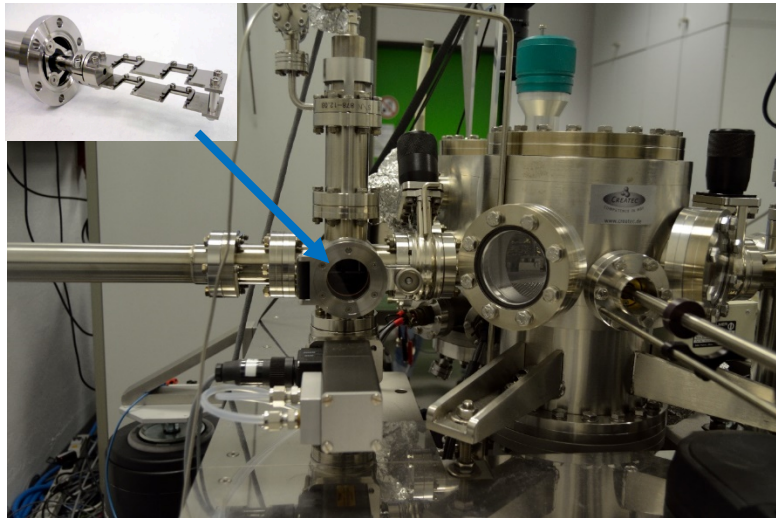


Abbildung 24: Aufnahme von Schleusenkammer und der Probenenträgeraufnahme an der Stange

Gegenüber der Schleusenkammer befindet sich eine Dockingkammer, wo Proben durch das UHV-Transfersystem zwischen MOCVD und MTSTM transferiert werden.

Die Analysekommer ist durch zwei manuelle Gate-Ventile für die anderen beiden Kammern zugänglich. Durch Schleusenkammer oder Dockingkammer können Proben in die Analysekommer transferiert werden. Abbildung 25 zeigt, wie eine eingeschleuste Probe in der Analysekommer mittels einem Transferwerkzeug (wobble stick) ins Probenmagazin geschoben wird. Das Probenmagazin bietet dabei 10 Plätze für Proben, die bis zur Messung in UHV aufbewahrt werden können. Da die STM-Spitzen im MTSTM sich von unten der Probe annähern, müssen die Proben bei Einbau um die Achse des „Wobble Sticks“ gedreht werden.



Abbildung 25: Aufnahme von Analysekommer mit Wobble-Stick und Transferstange mit Probenaufnahmen (links) und Parkstation (rechts)

Eine Arbeitsgruppe in Lund hat demonstriert [73], dass sich vertikale Nanodrähte mit konventionellem STM (eine Spitze) charakterisieren lässt. Dabei rastert die STM-Spitze zeilenweise auf einer Ebene ab. Im Falle, dass kein Tunnelstrom detektiert wird, wird die Spitze um ein paar Nanometer zur Probenoberfläche justiert und die ganze Fläche wieder von vorne gerastert. Dieser Vorgang wird automatisch mehrmals wiederholt, bis der Tunnelstrom detektiert wird. Trotz der zeitintensiven Vorgehensweise gilt diese Messmethode zur Ermittlung elektrischer Leitfähigkeit den vertikalen Nanodrähten als besonders fortschrittlich. Aufgrund der fehlenden Nanoprober ist eine ortsabhängige Messung entlang des Nanodrahts jedoch nicht möglich.

Die MTSTM-Anlage aus unterschiedlichen Kammern ist von Grund auf so konzipiert, dass all technische Anforderungen zur Charakterisierung der Nanodraht-Proben bestmöglich erfüllt werden. In Kombination mit REM im UHV schafft die MTSTM-Anlage, mit vier individuell steuerbaren Rastereinheiten als Nanoprober, die besten Voraussetzungen für zerstörungsfreie Charakterisierung von schwer zugänglichen Nanostrukturen wie z. B. den freistehenden Nanodrähten. Im Folgenden werden der Aufbau des REMs und die STM-Einheit erläutert.

5.2.2 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Im unteren Teil des MTSTMs befindet sich ein Rasterelektronenmikroskop (REM) von der Firma Orsay Physics (Modell e-CLIPSE) (s. Abbildung 26). Das integrierte REM ist in diesem Fall eine besonders sinnvolle und hilfreiche Ergänzung. Während der Messung werden einerseits die Nanostrukturen mittels REM lokalisiert. Andererseits können bis zur vier STM-Spitzen in-situ kontrolliert und kollisionsfrei an den Drähten angenähert werden. Dementsprechend können komplizierte Nanostrukturen in wesentlich kürzerer Zeitspanne elektrisch charakterisiert werden.

Während der Messung ist die Probe umgedreht angebracht. Ein Elektronenstrahl zur REM-Aufnahme wird von unten auf die Probe ausgerichtet:

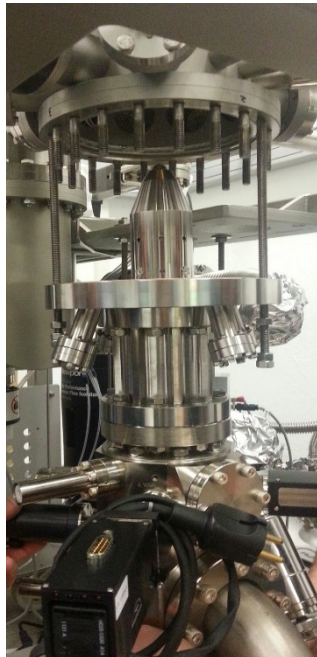


Abbildung 26: Aufnahme der abmontierten REM-Säule. Zur REM-Aufnahme wird der Elektrostrahl von unten auf die Probe ausgerichtet.

Das Zusammenspiel mit mehreren STM-Spitzen ist entscheidend für Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Oberflächenstrukturen im Bereich von Mikro-/Nanometer. Bei Heranfahren der Spitzen kann viel Zeit gespart werden, indem die Spitzen sich vorab manuell zügig an die Oberfläche annähern lassen. Dabei werden die Spitzen mit Hilfe des REMs zunächst grob zur optischen Mitte des REMs und bis zu einigen hundert Mikrometern über die zu untersuchenden Strukturen positioniert. Ein Sekundärelektronendetektor (SED) ist seitlich schräg neben der REM-Säule eingebaut.

Die Probe wird während der Untersuchung mit einem gebündelten Elektronenstrahl, der in einer Elektronenkanone erzeugt wird, punktwise bestrahlt. Der Primärelektronenstrahl erzeugt beim Auftreffen auf der Probe eine Vielzahl von Sekundärelektronen mit einer typischen Energie von wenigen eV. Die Sekundärelektronen werden zurückgestreut, detektiert und verstärkt als Signal aufgezeichnet. Abhängig von der Probenbeschaffenheit der vom Elektronenstrahl getroffenen Stelle wird die Oberflächenmorphologie als Helligkeitswert auf dem Computer-Bildschirm dargestellt. Bedingt durch die Konstruktion wird der auf die Probenoberfläche ausgerichtete Elektronenstrahl teilweise durch STM-Spitzen behindert. Als Folge erreicht der Elektronenstrahl nicht die gesamte Probenoberfläche und hinterlässt somit einen quasi-Schatten hinter STM-Spitzen (s. Abbildung 27).

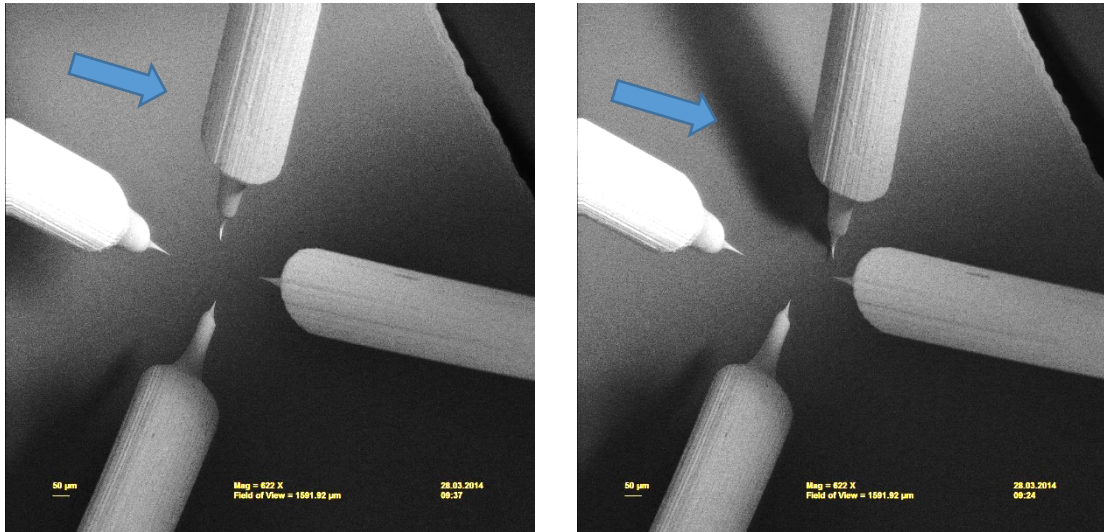


Abbildung 27: Der Abstand zwischen der nach unten zeigenden Spitze und deren Schatten verringert sich mit Annäherung. Die durch blauen Pfeil gekennzeichnete Spitze (Abbildung Links) ist etwa 500 µm entfernt von der Oberfläche und die Spitze in Abbildung rechts hat Kontakt mit der Oberfläche.

In Abbildung 27 (rechts) ist ein Schatten von der nach unten zeigenden Spitze in der REM-Aufnahme deutlich zu erkennen. Je näher sich die Spitze an der Probenoberfläche befindet, desto kürzer ist der Abstand zwischen der Spitze und ihrem Schatten. Den optischen Abstand zwischen dem Schatten und der Spitze kann man erfahrungsgemäß als Hilfsmittel für manuelle Annäherung bewerten.

Ein weiterer wichtiger Vorteil der in-situ REM-Beobachtung ergibt sich aus der hohen Ortsauflösung der elektrischen Messungen an Nanostrukturen. Die in-situ REM-Beobachtung ermöglicht eine direkte Wahrnehmung der Kontaktstelle an der Probenoberfläche, so dass die örtliche Auflösung der elektrischen Messungen lediglich durch den Radius der verwendeten STM-Spitzen und den Winkel, mit dem auf die Probe/Spitzen geschaut wird, beschränkt ist. Mit selbst hergestellter STM-Spitze (s. Kapitel 5.2.3.1) können somit ortsabhängige Leitfähigkeitsmessungen mit einer Unsicherheit von nur 200 nm im MTSTM durchgeführt werden.

5.2.3 Aufbau von Multispitzen-Rastertunnelmikroskop

Wie in Abbildung 28 (links) gezeigt, enthält das MTSTM vier STM-Einheiten, die mechanisch und elektrisch unabhängig voneinander konstruiert sind. Somit können sich die einzelnen STM-Einheiten separat in lateraler und vertikaler Richtung bewegen und Messungen durchführen. Abbildung 28 (rechts) zeigt den mechanischen Aufbau des MTSTMs in Seitenansicht.

Damit alle Spitzen zu elektrischen Messungen zusammengebracht werden können, sind sie im Winkel von 45° zur Probenoberfläche an einem magnetischen Spitzenhalter eingebaut. Sie sind alle zur Kontaktierung von Nanostrukturen auf das Zentrum des STMs ausgerichtet.

Jede STM-Einheit besitzt eine eigene „Scanner Plate“, welche von drei „Piezo tubes“ (Piezoröhrchen) getragen wird und eine feine laterale Bewegung der STM-Spitzen ermöglicht. Auf der anderen Seite des „Scanner Plates“ befindet sich der z-Antrieb, das sogenannte KoalaDrive [74]. Das patentierte KoalaDrive ermöglicht die Bewegung der STM-Spitze sowohl durch feine Abstandregelung im Tunnelbetrieb als auch durch grobes Heranfahren in z-Richtung für Spitzen- bzw. Proben-Wechsel.

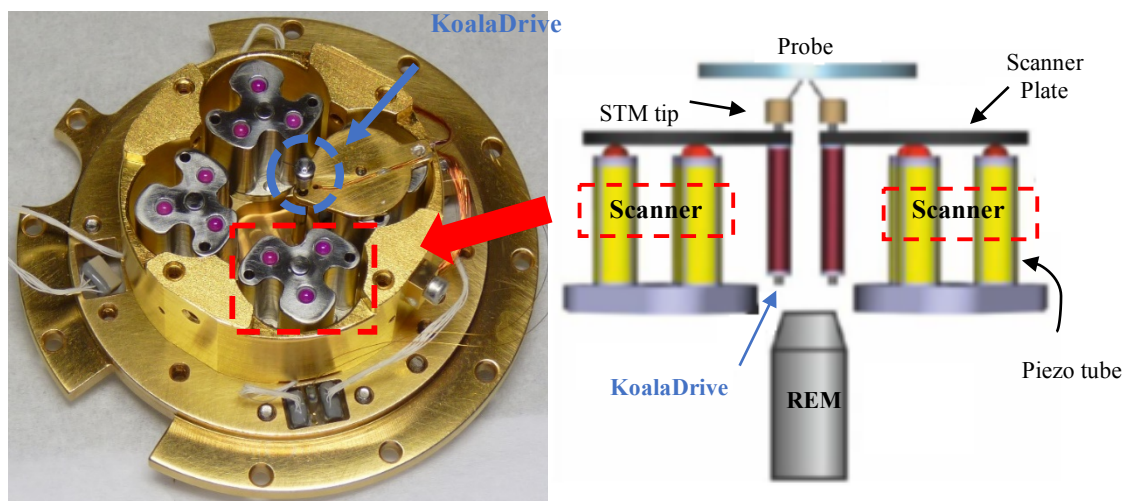


Abbildung 28: (links) Übersicht des mechanischen Aufbaus von MTSTM mit Piezoröhrchen; (rechts) schematische Darstellung in Seitenansicht mit zwei STM-Einheiten [75]

Die Probe wird zur Messung kopfüber in einer Probenhalterung angebracht. Die Probenhalterung kann sich ebenfalls mit einem eigenen Piezoelement in einem größeren Bereich von ein paar mm auf der horizontalen Ebene bewegen. Dank der großzügigen und präzisen Bewegungsmöglichkeiten von STM-Einheiten und Probenhalterung zeichnet sich das MTSTM durch einen großen vermessbaren Bereich und gleichzeitig mit weitgehend hoher Auflösung aus. Somit kann man mit wenigem Aufwand die Nanostrukturen mit Hilfe des REMs auf der Probenoberfläche auswählen und mit mehreren STM-Spitzen an jeglicher Position untersuchen.

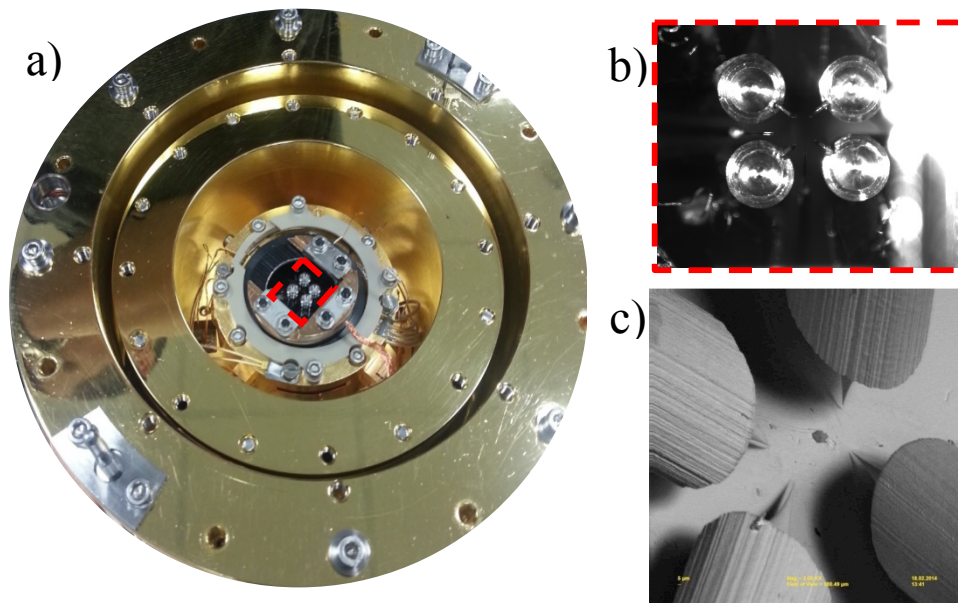


Abbildung 29: a) und b) Aufnahme von STM-Einheiten umgeben von einem Kryostat, c) REM-Aufnahme von eingebauten STM-Spitzen

5.2.4 Tunnelspitzen

Wie in Kapitel 5.2.2 erläutert, wird die Ortsauflösung der MTSTM-Messung stark durch die „Schärfe“ der STM-Spitze eingeschränkt. Um möglichst viele Messwerte entlang des messenden Nanodrahts zu ermitteln, muss die Anordnung und die Form der STM-Spitzen passend präpariert werden.

Bezogen auf die Anordnung liegen die Proben je nach eingesetztem Probenträger 22° , 45° oder parallel zu Horizontalebene. Um alle STM-Spitzen gleichzeitig an einem Nanodraht heranfahren zu können, sind die vier Spitzen des Multispitzen-STMs mit 45° zu der Probenoberfläche und 90° zueinander platziert.

In Hinsicht auf die Form der STM-Spitzen ist ein hohes Aspektverhältnis zwischen nasschemisch geätzter Spitzenlänge und Durchmesser des Spitzendrahts erforderlich. Das bedeutet, dass die Länge der Spitze etwa das 1,2- bis 1,5-fache länger als der Durchmesser des Wolfram-Drahtes sein sollte. Somit wird verhindert, dass die Spitzen bei Annäherung an die NW-Probe nicht die Oberfläche berühren bzw. miteinander kollidieren.

Somit stellt die sorgfältige Spitzenpräparation eine große Herausforderung dar, worauf im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird. Abbildung 30 (a) zeigt einen speziell angefertigten Ätz-Apparat, dessen stufenlose Positionierung es ermöglicht, die Eintauchtiefe in der Ätzlösung beliebig einzustellen. Dadurch wird die Form der geätzten Spitze optimiert.

5.2.4.1 Präparation der STM-Spitzen

Die in dieser Arbeit verwendeten STM-Spitzen wurden aus Wolfram durch nasschemisches Ätzen nach dem Verfahren von Ibe [76] hergestellt. Als Ätzlösung wurde frisch zubereitete Natriumhydroxid (NaOH)-Lösung mit 2,5 Mol/L Konzentration verwendet. Der Wolfram-Draht mit 0,25 mm Durchmesser wurde zuerst etwa 2 cm tief in die Ätzlösung eingetaucht und ohne Spannungseinspeisung 30 Sekunden angeätzt. Die groben Verunreinigungen wurden somit von der Drahtoberfläche entfernt. Anschließend wurde der Wolfram-Draht ca. 4 mm tief in der Ätzlösung unter Spannung von ca. 4V geätzt, wobei die Anfangsstromstärke ca. 14 mA beträgt. Die Spitze fungierte als Elektrode und ein Metallstab als Gegenelektrode. Die Spannungsquelle wurde automatisch ausgeschaltet, sobald der Wolfram-Draht nicht mehr mit der Ätzlösung in Kontakt war. Als letzter Schritt wurde dieses Drahtstück mit destilliertem Wasser abgespült und von den Lösungsmitteln befreit. Die Form der geätzten Spitzen wurde unter dem Lichtmikroskop und REM überprüft.

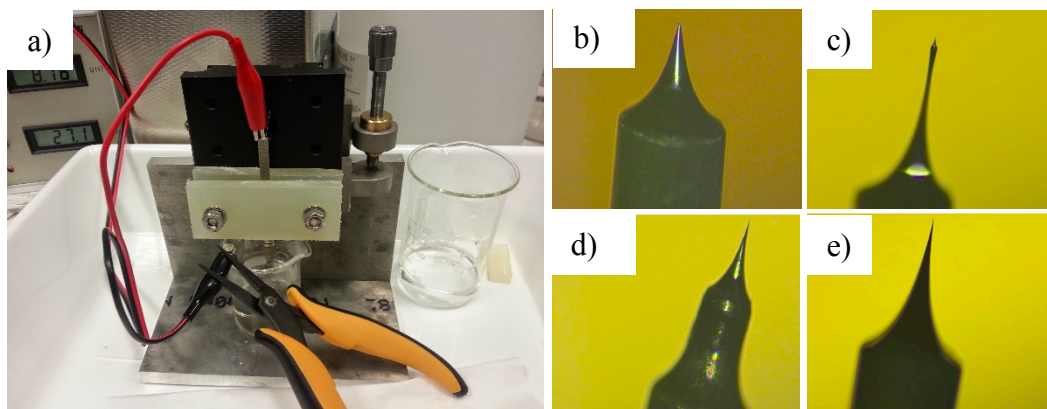


Abbildung 30: a) Apparatur zum Ätzen der STM-Spitzen b-e) geätzte Spitze mit verschiedenen Aspektverhältnissen hinsichtlich der Spitzenlänge und der Draht-Breite
b) Die Spitze hat ein viel zu geringes Aspektverhältnis für die Multispitzen-STM-Messungen. c) Die Spitze hat eine große Spitzenlänge mit mangelnder mechanischer Stabilität. d) Die Spitze mit „Tannenbaum“-Struktur ist für ein Multispitzen-STM-System verwendbar. e) Die Spitze hat optimale Eigenschaften für das MTSTM.

Ein Teil der geätzten Spitzen zeigte eine sogenannte Tannenbaum-Struktur. Nach der Theorie von Ekvall [77] erhöht sich die Ätzrate proportional zur Oberflächenverunreinigung. Das kann der Grund für die mehrfachen geätzten Bereiche sein, wie Abbildung 30 d) zeigt. Die Spitzen mit „Tannenbaum-Struktur“ sind allerdings für das Multispitzen-STM benutzbar. Zusammenfassend kann der etablierte Ätzprozess eine gute Reproduzierbarkeit und eine gute Ausbeute an nutzbaren Spitzen gewährleisten.

Nach dem chemischen Ätzen wurden die Spitzen in der Luft wieder mit einer Oxidschicht und Verunreinigungen bedeckt. Vor Einbau der Wolfram-Spitzen im Multispitzen-STM mussten

die Spitzen daher (je nach Anwendungsfall drei oder vier Stücke auf einmal) in der Schleusenkammer ca. 20 Minuten mit Argon als Quellengas gesputtert werden. Die SEM-Aufnahme einer gesputterten Wolfram-Spitze zeigte eine scharfe Spitzen-Geometrie. Zudem waren keine Überreste von dem Prozess an der glatten Spitzenoberfläche zu finden.

Die dünnen Wolfram-Spitzen verfügen aufgrund der rund 150 nm großen Spitzenradien über eine relativ geringe geometrische Stabilität. Nach der Untersuchung von Korte [78] liegt die Federkonstante der Wolfram-Spitzen im Bereich von 50 N/m. Eine inelastische Verformung bis zu etwa 200 nm in vertikaler Richtung ist allerdings möglich. Es ist zu beachten, dass die für Multispitzen-STM präparierten Spitzen mit hohen Spitzenapex aufgrund ihrer fehlenden mechanischen Stabilität nicht für atomare Auflösung geeignet sind. Zur Abbildung von Strukturen auf atomarer Ebene müssen kürzere STM-Spitze mit kleinerem Aspektverhältnis verwendet werden.

5.2.4.2 Spitzenwechsel

Wolfram-Spitzen könnten durch festeren Kontakt zwischen Spitzen und der Probenoberflächen mechanisch und inelastisch verbogen werden. Aus diesem Grund wird an der zu messenden Probe eine definierte Spannung angelegt. Die Wolfram-Spitzen zur Kontaktierung werden unter Software-Steuerung automatisch an die leitenden Proben schrittweise herangefahren. Bei Tunnel-Kontakt wird ein erhöhter Stromfluss durch die Spitze gemessen, was dazu führt, dass die Annäherung sofort aufhört.

Bei sehr schlecht leitender Probe kann es dazu führen, dass die Spitzen gegen die Probenoberflächen stoßen. Darüber hinaus können die Spitzen während der Messung durch unerwarteten hohen Stromfluss abstumpfen bzw. sich mit durchgebrannten Nanodrähten verunreinigen. Aufgrund der Komplexität der gesamten Anlage ist ein Wechsel der Wolfram-Spitzen bei Alltagsanwendung trotz sorgfältiger Steuerung wohl nicht zu vermeiden. Vor dem Messungsstart mit neuen Spitzen sollten alle Spitzen mit dem REM auf ihre Eignung untersucht werden. So können stumpfe oder krumme Spitzen direkt aussortiert bzw. ersetzt werden.

Zum Spitzenwechsel werden die Spitzen in magnetischen Spitzenhalter gedreht auf einer Spitzenhalter-Platte geparkt, um nach dem Einbau korrekt zur Probe zu zeigen. Bis zu 4 neue Spitzen können auf einer Spitzenhalter-Platte gelagert werden. Die Spitzenhalter-Platte wird nach Einschleusen im MTSTM eingebaut. Die Spitzenhalter werden danach unter Kamerabeobachtung (s. Abbildung 23) magnetisch aus der Spitzenhalter-Platte geholt.

5.2.5 Messelektronik

Bei herkömmlichem STM mit einer Spitze wird eine Spannung an Spitze oder Probe angelegt und der Strom gegen Erde gemessen. In dieser Arbeit wurden mehrere STM-Spitzen als Nanoprobe verwendet, wo man, bei Bedarf, verschiedene Potentiale anlegen und gleichzeitig

Tunnelströme messen kann. Dafür wurde ein Vorverstärker von Forschungszentrum Jülich entwickelt. Alle STM-Spitzen sind jeweils mit einem Vorverstärker ausgestattet. Jeder Vorverstärker hat einen Transimpedanzwandler (Modell DLPCA-200 von FEMTO Messtechnik GmbH) mit variabler Verstärkung von 10^3 V/A bis 10^9 V/A zur Tunnelstrommessung.

Je nach Einstellung können STM-Spitzen oder Proben auf ein definiertes Potential gegenüber der Anlage-Masse angelegt und Strom gemessen werden. Nach Umschalten eines Relais wird ein Impedanzwandler mit der Messleitung verbunden. Der hohe Eingangswiderstand von $10\text{T}\Omega$ bei einer Kapazität von 3pF ermöglicht eine nahezu stromfreie Spannungsmessung. Während der Vierpunktmessung fließt ein messbarer Strom über den Nanodraht, welcher auf Grund von einer angelegten Spannung zwischen der Spitze am obersten Kontaktpunkt des Drahtes und dem Substrat resultiert. Mit den anderen zwei Spitzen, die seitlich am Nanodraht kontaktiert werden, kann ein Potentialunterschied gemessen werden. Der Vorteil der stromfreien Messung ist die weitgehend Unabhängigkeit von Kontaktwiderstand zwischen den Messspitzen und der Oberfläche.

5.2.6 KoalaDrive

Für senkrechte Bewegungen der STM-Spitzen wurde ein neuartiger Nanopositioner, ein sogenannter KoalaDrive, von Forschungszentrum Jülich entwickelt. In Abbildung 31 wird der Aufbau des KoalaDrives und seine Funktionsweise dargestellt.

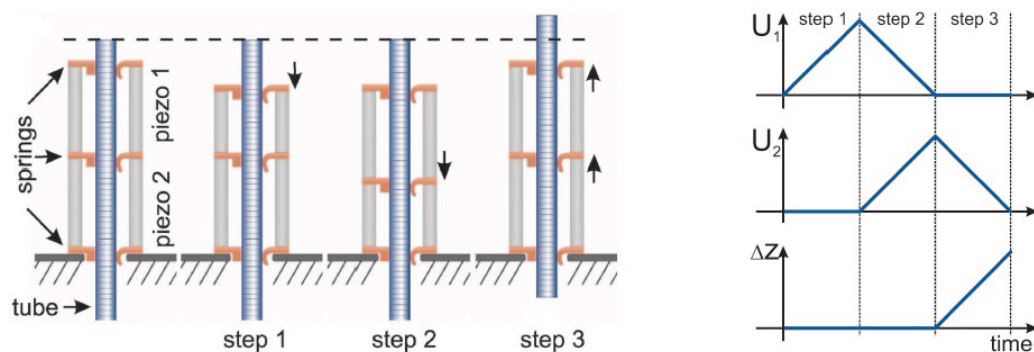


Abbildung 31: Aufbau (links) und Funktionsweise (rechts) des KoalaDrives [76]

Der KoalaDrive besteht aus einem Röhrenpiezo, das in zwei Segmente unterteilt ist. Der Röhrenpiezo ist an einer Platte fest angebracht und die innere Röhre durch drei Federn befestigt. Die STM-Spitze wird oben am Ende der inneren Röhre magnetisch angebracht. Um die Spitze bzw. die innere Röhre nach oben (zur Probe) zu bewegen, wird zunächst die Spannung an Piezo 1 erhöht. Dadurch wird der Piezo 1 zusammengezogen und die obere Feder bewegt nach unten. Die Position der inneren Röhre bleibt durch die anderen beiden Federn erhalten. Anschließend wird die Spannung an Piezo 1 verringert und zeitgleich die Spannung an Piezo 2 erhöht. Die

mittlere Feder wird dadurch nach unten bewegt. Die Position der inneren Röhre wird bei diesem Schritt durch die anderen beiden Federn gehalten. Als letzter Schritt wird die Spannung an Piezo 2 verringert, dadurch dehnt sich Piezo 2 aus. Die innere Röhre wird in diesem Fall durch die zwei nach oben bewegten Federn gehalten und wandert mit.

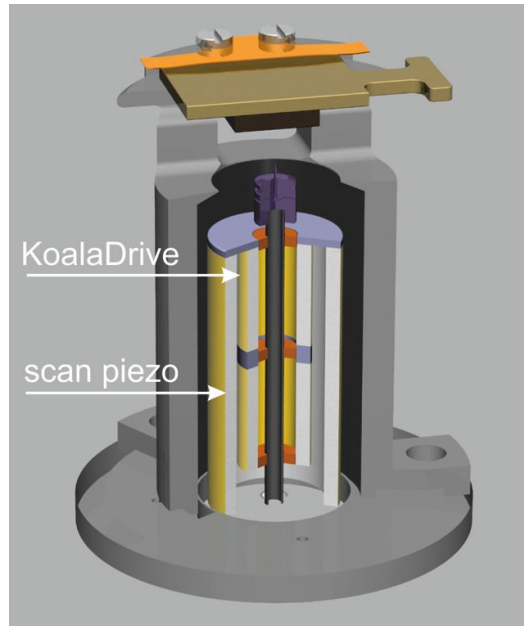


Abbildung 32: Aufbau einer STM-Einheit mit KoalaDrive [79]

Eine Besonderheit des KoalaDrives liegt darin, dass die Einheit inkl. sämtliche Kabel zur Detektion des Stroms durch die Spitze innerhalb des Röhrenpiezos eingebaut wird. Die Kompaktbauweise bietet eine Reihe von Vorteilen. Als Beispiel ist es unempfindlicher gegenüber niederfrequentem mechanischen Schwingen und geringerem thermischen Drift. Bei MTSTM sind die STM-Einheiten mit KoalaDrive in einem gut thermisch abgeschirmten Kryostat eingebaut. Durch die Kompaktbauweise von KoalaDrive ist ebenfalls das Abkühlen für die Tieftemperaturmessung begünstigt.

5.3 Vierpunktmessung

Die Probe für die MTSTM-Messung wird mit zwei Molybdän-Klammern festgeklemmt, um die Probenoberfläche elektrisch leitend an den Probenträger anzuschließen. Nach dem Ohmschen Gesetz lässt sich der elektrische Widerstand als ein Verhältnis anliegender elektrischen Spannung U an einem elektrischen Leiter zu dem daraus resultierenden Strom I berechnen. Experimentell wird der elektrische Widerstand durch das Verhältnis zwischen dem Spannungsabfall zwischen zwei Kontaktpunkten an der zu untersuchenden Probe und den Stromfluss I definiert:

$$I = \frac{U}{R} \quad (18)$$

In der theoretischen Elektrotechnik wird der Begriff Stromdichte üblicherweise verwendet. Dadurch lässt sich das Ohmsche Gesetz mit σ wie folgt formulieren:

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (19)$$

\vec{j} ist die Stromdichte, \vec{E} das elektrische Feld und σ die elektrische Leitfähigkeit an dem gemessenen Probenstück.

Die klassische Zweipunkt-Methode zur Bestimmung des elektrischen Widerstands könnte bei speziellen Anwendungsfällen mit Nanostrukturen schnell an seine Grenzen geraten, weil die Messergebnisse von Leitungswiderstand R_L und Kontaktwiderstand R_K zusätzlich beeinflusst wird:

$$R_{probe} \gg R_L + R_K \quad (20)$$

Der Gesamtwiderstand an freistehenden Nanodrähten kann als eine Reihenschaltung mehrerer Einzelwiderstände betrachtet werden. Im Vergleich zur herkömmlichen Zweipunktmessung, wo die Probenwiderstände (R_1 , R_L und R_2) und Kontaktwiderstände (R_{K1-4}) nicht voneinander getrennt werden können, werden bei der Vierpunktmessmethode (s. Abbildung 33 links) zwei weitere Spitzen (T_2 und T_3) als Spannungsprobe für die Widerstandsbestimmung eingesetzt. Über die beiden äußeren STM-Spitzen wird ein Strom an der Probe injiziert, der Spannungsabfall U wird durch die inneren zwei Kontaktpunkte abgelesen. Durch den vorgeschalteten hochohmigen Innenwiderstand wird kein Strom durch den Spannungszweig durchgeflossen. Somit muss der Kontakt- sowie Leitungswiderstand nicht mehr in der Rechnung berücksichtigt werden.

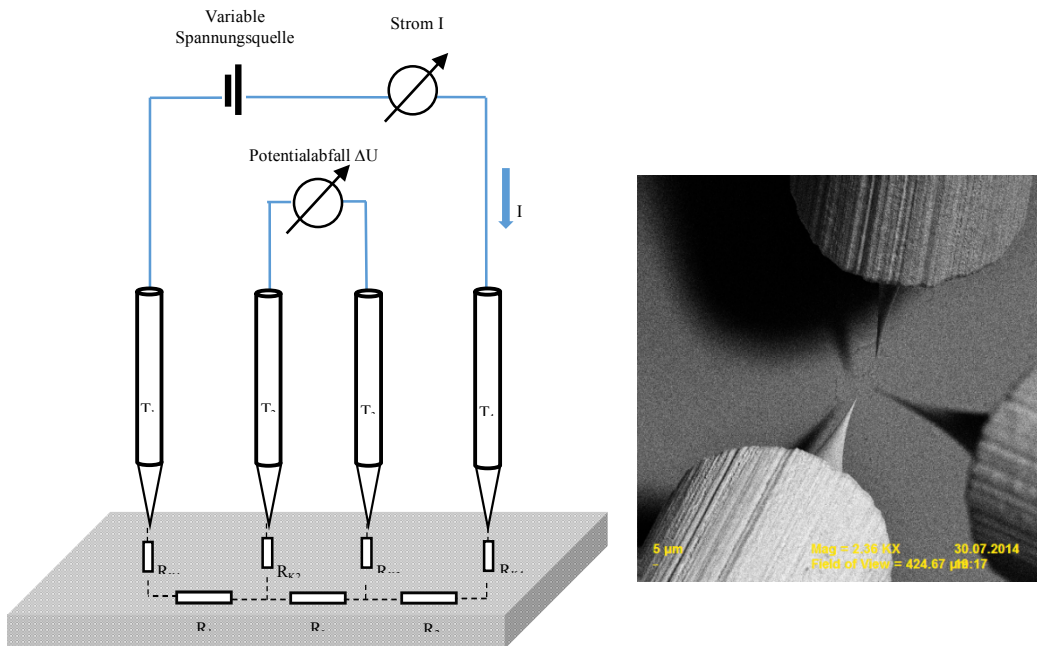


Abbildung 33: Schematische Darstellung der Widerstandmessung mittels Vierpunktmessung an einer planaren Probe

Der Substratwiderstand ist aufgrund seines geringen Betrags zu vernachlässigen, und der Kontaktwiderstand ist von der Dotierstoffkonzentration und der Beschaffenheit der STM-Spitzen abhängig.

5.4 Vierpunktmessung an freistehenden Nanodrähten

Mit dem MTSTM ist es erstmals gelungen, die elektrische Charakterisierung in einem kompletten Nanodraht bzw. an dem anwendungsrelevanten Übergang von Nanodraht zu Substrat vorzunehmen. Dadurch können Leitfähigkeitsänderungen durch den pn-Übergang von Substrat auf Nanodraht sowie den Vorsättigungsprozess untersucht werden. Im Vergleich zur lithografischen Methode erfolgen die Untersuchungen entlang eines kompletten Nanodrahts mit hoher axialer Ortsauflösung, ohne diesen vom Substrat trennen zu müssen.

Folgende Abbildung zeigt eine Messung mit drei verschiedenen Kontaktpunkten entlang eines NW:

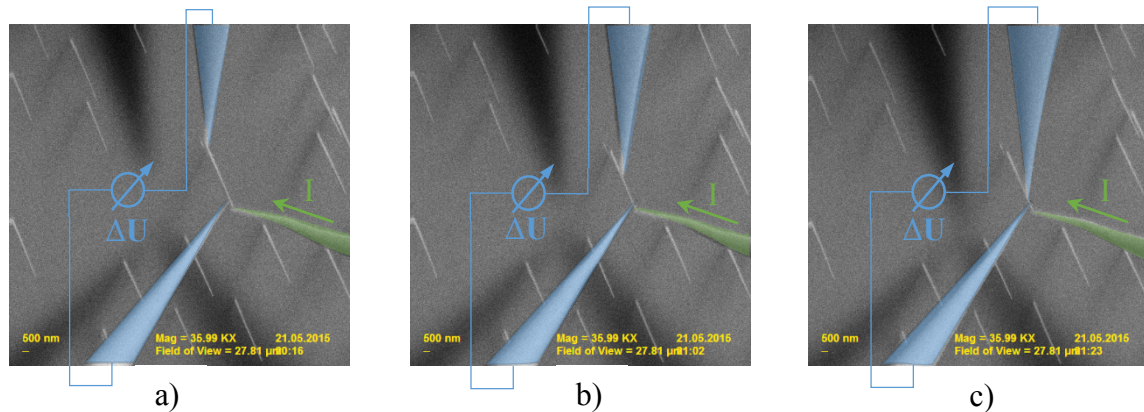


Abbildung 34: REM-Aufnahmen von MTSTM-Messungen. Ein Strom wird durch die zwischen Gold-Partikel (grüne Spitze) und Substrat angelegten Spannung im Nanodraht injiziert. Gleichzeitig wird der Spannungsabfall zwischen den anderen beiden STM-Spitzen (blaue Spitzen) gemessen.

Bei der Messung wird die Probe über die gesamte STM-Anlage geerdet und die in Abbildung 34 sichtbare rechte Spitze (grün) am Gold-Partikel in Kontakt gesetzt. Eine definierte Spannung zwischen Gold-Partikel und Substrat wird angelegt, so dass ein Strom durch den Draht fließt, der gleichzeitig gemessen und aufgenommen werden kann. Anschließend wird eine Spitze nahe dem Gold-Partikel mit dem Nanodraht kontaktiert. Die Spitze wird während der gesamten Vermessung des Nanodrahts an derselben Position belassen. Die dritte Spitze wird im Bereich des Nanodraht-Sockels in Kontakt gebracht. Der Spannungsabfall zwischen den beiden Spitzen (blau) an Nanodraht wird bezüglich des Stroms durch den Nanodraht ortsabhängig aufgenommen. Nach jedem Messpunkt wird die Spitze, unter REM-Beobachtung, aus dem Kontakt mit dem Draht genommen und am nächsten Ort für eine weitere Vierpunktmessung positioniert. Bis zu 20 Messpunkte können mittels dem MTSTM an einem Nanodraht von ca. 8 μm Länge erzielt werden. Durch Vierpunktmessungen in Kombination mit den entsprechenden Kontaktpositionen, ermittelt durch die REM-Aufnahmen, kann ein Widerstandsprofil des untersuchten Nanodrahts abgebildet werden.

5.5 Oberflächenbandverbiegung der Nanodrähte

Viele Studien zeigten, dass man die Eigenschaften von Volumen und Oberflächen der Nanodrähte bei der Interpretation des Widerstandsverlaufs unterscheiden muss [79]-[82]. Die Dotierstoffverteilung im Nanodraht ist im Vergleich zu Schichten viel komplizierter, da das elektronische Verhalten des Nanodrahts durch Oberflächeneigenschaften stark beeinflusst werden kann.

Die Bindungsverhältnisse von Atomen an der Halbleiteroberfläche unterscheiden sich von denen im Volumen, weil die Eigenschaften des idealen Halbleiters im Volumen vorliegen. Mit direktem Kontakt zur Umgebung (sowohl Luft als auch Vakuum) verändern sich die chemischen Bindungen an der Halbleiteroberfläche, wie zum Beispiel nicht gesättigte Bindungen (dangling bonds), Bindungen mit fremden Atomen und Bindungen mit anderen Bindungsenergien. Die dadurch entstandenen zusätzlichen energetischen Niveaus innerhalb der Bandlücke führen zu einer Verschiebung des chemischen Potentials zu den Bandkanten. Die Verschiebung wird durch Oberflächenzustände hervorgerufen. Dabei werden Donator- bzw. Akzeptor-artige Zustände sich innerhalb der Bandlücke gebildet.

p-GaAs-Nanodraht besitzt im Kern des Nanodrahts ähnlich elektrische Zustände wie die im Volumen-Material. Mit Dotierung wie Zn liegt das Fermi-Niveau nah dem Valenzband, so dass der Ladungstransport durch Löcherleitung stattfinden kann. Wie in Abbildung 35 gezeigt, liegt das Fermi-Niveau im Kern des p-GaAs-Nanodrahts unterhalb der Mitte der Bandlücke mit einem positiven Oberflächenpotential. Aufgrund der Oberflächenzustände werden die Elektronen an der Oberfläche gesammelt und durch das entstehende elektrische Feld von der Oberfläche weggedrängt. Die Oberfläche des Nanodrahts ist somit für weitere Elektronen „unattraktiv“. Ähnlich wie bei einem pn-Übergang entsteht eine resultierende negativ geladene Raumladungszone zwischen Kern und Oberfläche des Nanodrahtes. Um die Ladungsneutralität zu erhalten werden die Leitungs- und Valenzbänder so weit verschoben, dass die durch die Oberflächenzustände zusätzlich entstandenen Ladungsträger kompensiert werden. Mit der Besetzung der Akzeptor-Zustände liegt das E_A nahe der Oberfläche deutlich unterhalb des Fermi-Niveaus. Die Bandverbiegung aufgrund von Oberflächenzuständen wird auch „Fermi-Level-Pining“ genannt.

Die Elektronen befinden sich bevorzugt im „Inneren“ des Nanodrahts. Infolgedessen wird der effektive Radius für die Stromleitung verkleinert. Die Stärke des elektrischen Feldes ist dabei abhängig vom Durchmesser, da bei kleinerem Durchmesser das elektrische Feld stärker abfallen muss um Ladungsneutralität zu gewährleisten. Aufgrund des großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses und dem kleinen Nanodraht-Durchmesser müssen die Oberflächeneffekte bei Untersuchung des Nanodrahtes besonders berücksichtigt werden.

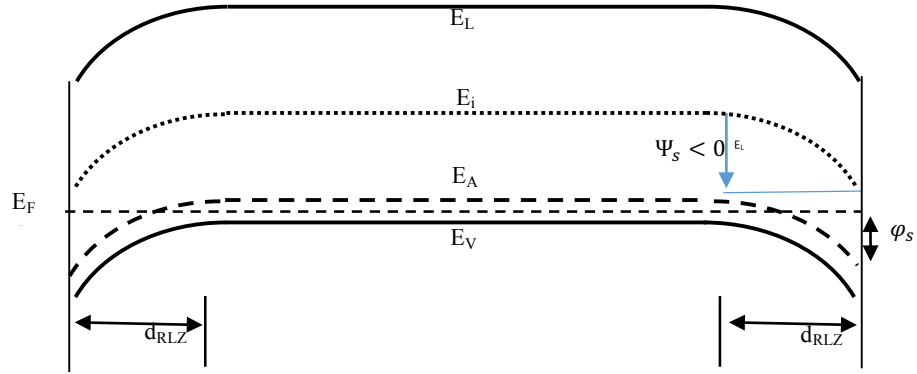


Abbildung 35: Schematische Darstellung der Bandverbiegung in einem p-dotierten-Nanodraht. Die Zustandsdichte der Grenzfläche führt zu einer positiv geladenen Oberfläche und einer Oberflächen-Verarmungszone der Breite d_{RLZ} , welche keine freien Ladungsträger enthält [83].

Die Breite dieser Verarmungszone ist mit der Gleichung aus Sze [83] von der Dotierstoffkonzentration N_A abhängig:

$$d_{RLZ}(N_A) = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r\varepsilon\varphi_s}{e\cdot N_A}} \quad (21)$$

Dabei ist ε_0 die Permittivität des Vakuums, ε_r mit 13 die relative Permittivität von GaAs. Das Oberflächenpotential φ_s von p-GaAs beträgt 0,5 eV. Eine Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration im Nanodraht ist mittels Transport- oder Hallmessungen schwierig, da das Messsignal von der Oberfläche dominiert wird.

5.6 Modell zum Berechnen der Raumladungszone

Für einen Nanodraht (bzw. ein Nanodrahtsegment) der Länge L ergibt sich, unter Berücksichtigung der veränderlichen Raumladungszone, ein Widerstand:

$$R = \frac{1}{q \cdot N_A \times \mu(N_A)} \times \frac{L}{\pi \cdot (r_0 - d_{RLZ})} \quad (22)$$

Diese Formel beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Widerstandsverlauf entlang des Nanodrahtes und der Dotierstoffkonzentration in Zylinderkoordinaten. L ist die Länge des Nanodraht-Segments, welches sich zwischen den Spitzen befindet. q ist die Elementarladung, N_A die Dotierstoffkonzentration, r_0 der Radius des Drahtes und d_{RLZ} ist die Breite der Raumladungszone.

Die Beweglichkeit der Ladungsträger im Inneren von p-GaAs-Nanodrähten $\mu(N_A)$ ist schwer zu ermitteln. Aus diesem Grund wird dies mit Hilfe des planaren GaAs-Materials behandelt. Die Mobilität ist abhängig von der Dotierstoffkonzentration und kann durch folgende Formel [84] mit $\mu_0 = 450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ definiert werden:

$$\mu(N_A) = \frac{\mu_0}{1 + \sqrt{\frac{N_A}{10^{18} \text{ cm}^{-3}}}} \quad (23)$$

Die gesamte Ladungsmenge Q in einem Schichtsystem wird durch das Produkt von der Dotierstoffkonzentration N_D und dem Volumen definiert. Das Volumen ist gleich der Dicke der Schicht mal der Fläche, wobei die Fläche konstant bleibt. Im Vergleich zu planaren Strukturen besitzt ein Nanodraht einen beschränkten Querschnitt in der Mitte des Drahtes (Kern) als Leitungskanal für den Ladungstransport. Der Querschnitt A mit:

$$A = \pi * r^2 \quad (24)$$

ist stark vom Radius r abhängig. Die effektiven Querschnitte zum Ladungstransport verändern sich mit der Länge des Nanodrahts, somit verändert sich auch die Anzahl der anzutreffenden Ladungsträger. Der Leitungskanal an der Oberfläche wird bei zylinderförmigen Nanodrähten rund um den Kern stark nach innen gedrängt. Zum Kern hin wird die Fläche immer kleiner und muss das N_D stark ansteigen, um die Ladungsmenge konstant zu halten. D. h. es gibt für jedes Wertepaar Drahtdicke und Oberflächenpotenzial eine minimale Dotierung, die eine Leitfähigkeit im Kern ermöglicht. Aus diesem Grund kann der Leitungskanal bei gleicher Dotierstoffkonzentration durch eine verbreitete Raumladungszone deutlich schmaler sein. Um die Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration und Nanodraht-Durchmesser zu untersuchen, wird das Modell von Chia und LaPierre eingeführt [85][86]. Dazu muss die Poisson-Gleichung in Zylinderkoordinaten gelöst werden:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (25)$$

Dabei ist ψ das elektrische Potential, r der Radius des Nanodrahtes, ε die Permittivität und ρ die Ladungsträgerdichte. Die Lösung dieser Gleichung mit C_1 und C_2 als Konstanten ergibt:

$$\psi(r) = -\frac{\rho}{4 \cdot \varepsilon} r^2 + C_1 \ln(r) + C_2 \quad (26)$$

Die Lösung für den effektiven Radius r_q mit $r_q = r_0 - d_{RLZ}$ ist:

$$\frac{(r^2 - r_q^2) \cdot \rho_g}{2 \cdot a \cdot q^2 \cdot D_{it}} - \Delta = \frac{\rho_g \cdot r_q^2}{2 \cdot \varepsilon} \left[-\frac{a^2}{2 \cdot r_q^2} + \ln\left(\frac{a}{r_q}\right) + \frac{1}{2} \right] + \psi_0 \quad (27)$$

Dabei ist ρ_g die Ladungsdichte in der Raumladungszone, D_{it} die Dichte des Grenzflächenzustandes an der GaAs/Luft-Grenzfläche, ψ_0 das Potential in der Mitte des Drahtes und Δ die Potentialdifferenz zwischen dem Ladungsneutralitätsniveau (CNL) und dem intrinsischen Niveau.

Δ ist in der Gleichung definiert als:

$$\Delta = \frac{E_g}{2 \cdot q} - \psi_{CNL} \quad (28)$$

E_g ist die Energie der Bandlücke. ρ_g wird durch folgende Gleichung definiert:

$$\rho_g = q \cdot N_A \quad (29)$$

Böse und Piel [87] haben die transzendente Gleichung numerisch gelöst. In Abbildung 36 ist der Verlauf des effektiven Radius von p-dotiertem GaAs-Nanodraht über die Dotierstoffkonzentration aufgetragen.

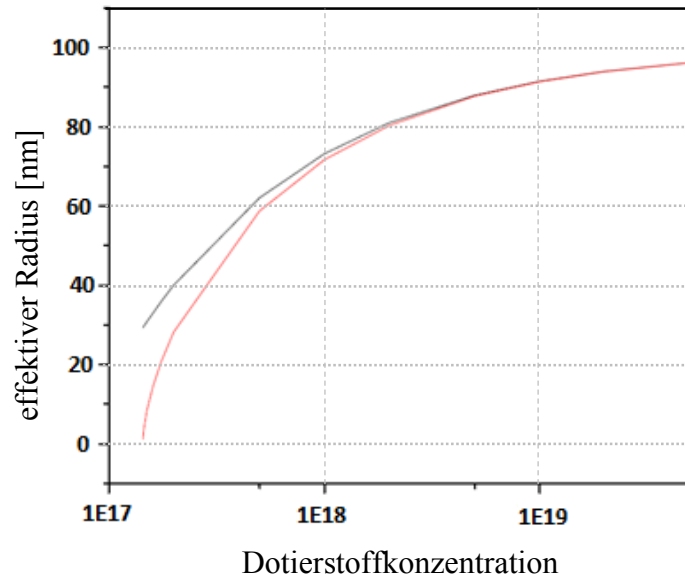


Abbildung 36: Der effektive Radius des p-GaAs-Nanodrahtes in Bezug auf die Dotierstoffkonzentration mit dem einfachen Modell (schwarz) und dem Modell für Zylinderkoordinaten (rot) [87]

Während der effektive Radius mit dem einfachen Modell kontinuierlich mit der Dotierstoffkonzentration abnimmt, sinkt der effektive Radius bei dem Modell für Zylinderkoordinaten ab einer Dotierstoffkonzentration von $4 \cdot 10^{17}$ schlagartig auf null. Für die vermessenen Nanodrähte bedeutet dies, dass die Raumladungszone den Nanodraht komplett schließt. Ein Leitungskanal im Kern des Nanodrahts für den Ladungstransport ist dann nicht mehr vorhanden.

5.7 Mit zwei Temperaturstufen präparierte p-GaAs-Nanodrähte

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, muss der Widerstand des Nanodraht-Segments zur Ermittlung der ortsabhängigen Dotierstoffkonzentration gemessen werden. Um den äußeren Einfluss vom Substrat auf den Nanodraht auszuschließen und das Widerstandprofil vom Draht zu ermitteln, wurden p-GaAs-Nanodrähte auf verschiedenen Substraten (n-GaP(111)B, n-GaAs(111)B sowie p-GaAs(111)B) präpariert und mit dem MTSTM untersucht. Die Proben wurden von Steidl an der Universität Duisburg-Essen unter identischen Prozessparametern präpariert. Die Messungen wurden in Jülich zusammen mit Korte durchgeführt.

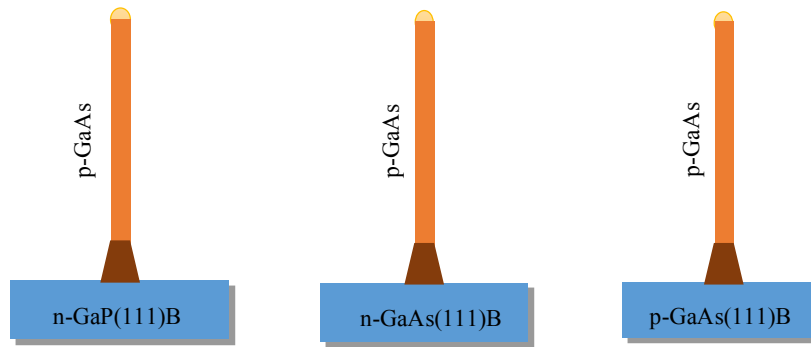


Abbildung 37: Schematische Darstellung der in den folgenden Abschnitten zu untersuchenden Proben. Die p-dotierten GaAs-Nanodrähte waren unter gleicher Bedingung im Zwei-Temperatur-Prozess auf n-GaP(111)B-, n-GaAs(111)B- und p-GaAs(111)B-Substraten.

Für den Fall, dass die Substratmaterialien oder der Dotierstoff aus dem Substrat am Anfang des Wachstums in den Draht eindiffundieren, ist zu erwarten, dass ein Übergang an der Grenze zum Substrat mit ausgedehnter Raumladungszone im Draht erzeugt wird. In diesem Fall ist eine Dioden-Charakteristik wegen des pn-Übergangs im Sockelbereich des Nanodrahts zu erwarten.

5.7.1 p-GaAs-Nanodrähte auf n-GaP(111)B-Substraten

Zunächst wurde n-GaP(111)B als Substrat gewählt, da das Nanodraht-Wachstum auf dem Substrat von Steidl erfahrungsgemäß ein gutes Ergebnis. Die Zweipunktmessung von p-GaAs-Nanodrähten auf diesem Substrat (in Abbildung 38 links) zeigt eine starke asymmetrische Diodencharakteristik. In Durchlassrichtung verhält sich der Strom durch den Draht fast linear zu der Spannung. Dagegen fließt in Sperr-Richtung weniger als 100pA bei einer angelegten Spannung von 10 V. Grund hierfür ist, dass ein pn-Übergang zwischen p-dotiertem Nanodraht und n-Typ-Substrat gebildet wurde.

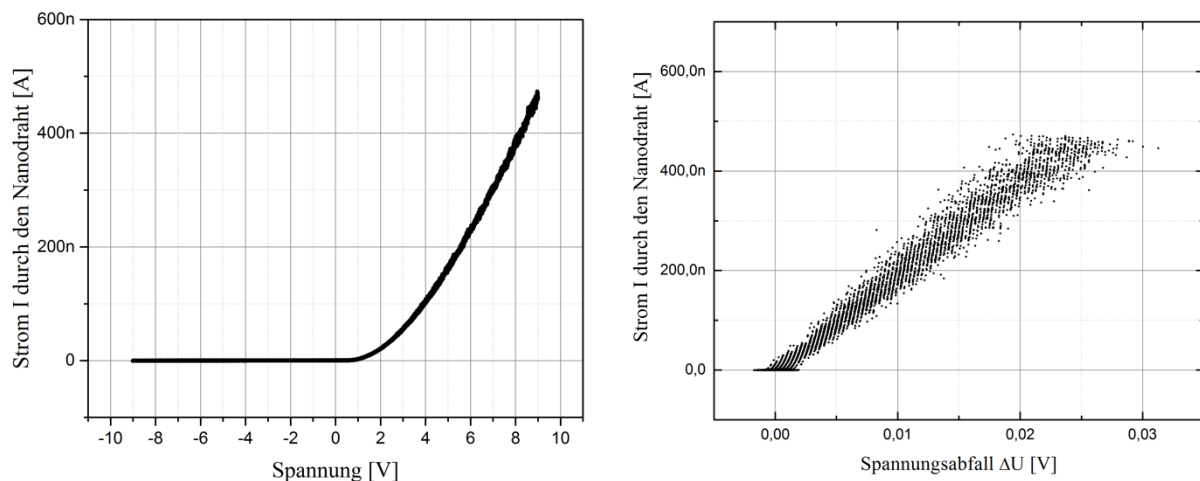


Abbildung 38: (links) Typische Zweipunktmessung an einem p-GaAs-Nanodraht auf n-GaP(111)B-Substrat mit deutlicher Diodencharakteristik. Zu beachten ist, dass sich der Strom in Durchlassrichtung bei 8 V im 400 nA-Bereich bewegt und in Sperrrichtung im $\ll 1$ nA Bereich. (rechts) Linearer Spannungsabfall bei einer Vierpunktmessung mit beiden STM-Spitzen am oberen Bereich des Nanodrahts mit Wachstumstemperatur von 400 °C.

Die STM-Spitzen können mittels integriertem SEM in-situ an Nanodrahts positioniert werden. Bei jeder ausgewählten Position wurden Vierpunktmessung im Durchschnitt dreimal (s. Kapitel 5.3) durchgeführt, um mögliche Messfehler bzw. Abweichung zu minimieren. Als Ergebnis wurde die Veränderung der Stromstärke im Verhältnis zu gemessener Spannung in Diagramm dargestellt, welches bei linearem Verhalten durch lineare Regression zu einem Widerstandswert führte. Diese Widerstandswerte wurden gegen die Spitzenposition aufgetragen. Mit systematisch ausgewählten Kontakt-Positionen lässt sich der Verlauf des Widerstandsprofils an gemessenen Draht ableiten.

Der Großteil des p-GaAs-Nanodrahts auf n-GaAs(111)B-Substrat verfügt über einen konstanten Widerstandsverlauf von ca. 12-15 kΩ/μm (s. rote Punkte in Abbildung 42). Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie bei der Messung mittels lithografischer Kontaktierung [22]. Das Widerstandsprofil am Fuße des Drahts zeigt einen starken Anstieg auf 9-20 MΩ/μm. Der um drei Größenordnungen höhere Widerstand im Sockelbereich des Nanodrahts stellt für alle zukünftigen elektrischen Anwendungen, die auf freistehenden Nanodrähten mit Kontakt zum Substrat basieren, ein Problem dar.

Der erhöhte Widerstand am Fuß des Nanodrahts wurde ebenfalls in-situ mittels dem elektronenstrahlinduzierten Strom (EBIC) festgestellt. Dabei wurde ein Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskops benutzt, um Elektron-Loch-Paare im Halbleiter zu erzeugen. Während der REM-Aufnahme wurde die Probenoberfläche mit dem Elektronenstrahl

zeilenweise abgerastert. Die Ladungsträger, die sich im elektrischen Feld als beispielsweise in der Nähe der pn-Übergänge befinden, wurden getrennt und in einem äußeren Stromkreis als Leckstrom bzw. Kurzschlussstrom gemessen. Durch Einschalten eines zusätzlichen Verstärkers wurde auch die orts aufgelöste Stromänderung im sogenannten „Sample Current“-Modus dargestellt. Dies kann insbesondere dann sinnvoll sein, wenn ein ladungstrennender Kontakt aufgrund einer starken Potentialänderung innerhalb des zu vermessenden Objektes durch einen pn-Übergang bzw. eine Konzentrationsdifferenz auffindbar ist.

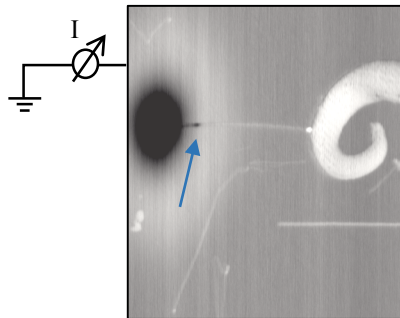


Abbildung 39: in-situ Beobachtung der Nanodrähte-Kontaktierung mit SEM in Sample Current-Modus

Abbildung 39 zeigt eine Beispielaufnahme vom p-GaAs-Nanodraht auf n-GaP(111)B-Substrat im Sample Current-Modus, wobei ein schwarzer Punkt im Sockelbereich aufgrund der lokalen Ladungstrennung zu finden ist. Dies entspricht dem ermittelten Widerstandsprofil, dass die größte Widerstandsveränderung im Sockelbereich aufweist.

5.7.2 p-GaAs-Nanodrähte auf n-GaAs(111)B-Substraten

Da der erhöhte Widerstand durch heteroepitaktisches Wachstum hervorgerufen sein könnte, wurde als nächster Schritt die Kombination von p-GaAs-Nanodraht und n-GaAs-Substrat anstatt von n-GaP-Substrat untersucht.

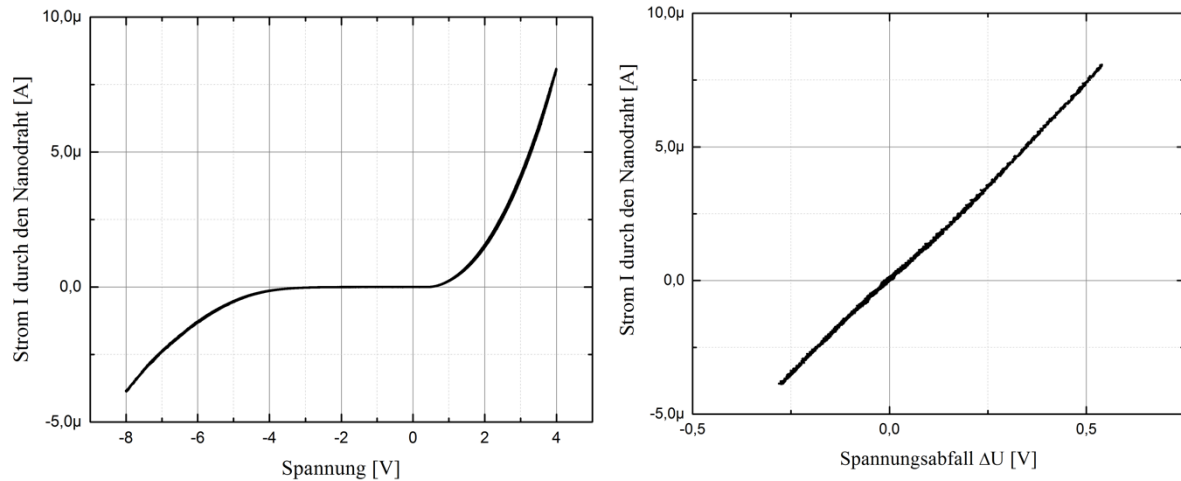


Abbildung 40 (links): Typische Zweipunktmessung an einem p-GaAs-Nanodraht auf n-GaAs(111)B-Substrat. Es hat eine Diodencharakteristik mit einem Durchbruch in Sperrrichtung. In beiden Richtungen zeigt der Stromfluss von mehreren μ A.

Abbildung 40 (rechts): Vierpunktmessung mit beiden STM-Spitzen an dem oberen Bereich des Nanodrahts, wo bei 400 °C gewachsen wurde, zeigt einen linearen Spannungsabfall.

Die Zweipunktmessung der Probe mit p-GaAs-Nanodrähten auf n-GaAs(111)B-Substrat zeigt eine asymmetrische Diodencharakteristik (s. Abbildung 40 links), die wiederum auf den Übergang von p-GaAs-Nanodraht zum n-GaAs(111)-Substrat zurückzuführen ist. Im Vergleich zum p-GaAs-Nanodraht auf n-GaP(111)B-Substrat erlaubt das System mit n-GaAs(111)B-Substrat einen viel größeren Stromfluss in Durchlassrichtung. Auch in Sperrrichtung wurde ein Stromfluss von einigen μ A mit einer Durchbruchspannung von etwa 4V gemessen.

Die Vierpunktmessung auf n-GaAs(111)B-Substrat liefert, wie die vorigen Proben, ebenfalls einen linearen Widerstandsverlauf über den Großteil des Drahtes (s. Abbildung 40 rechts). Betrachtet man das Widerstandsprofil, wie in Abbildung 42 (blaue Punkte) gezeigt, verfügt der p-GaAs-Nanodraht auf n-GaAs(111)B-Substrat mit Ausnahme des Sockelbereichs über einen Widerstand von 10,1 $\text{K}\Omega/\mu\text{m}$, welcher in der gleichen Größenordnung ist wie die Drähte auf n-GaP(111)B-Substrat. Der Widerstand pro μm im Sockel liegt bei dieser Probe etwa 580 $\text{K}\Omega/\mu\text{m}$ mit mehr als eine Größenordnung über den Widerstand des restlichen Nanodrahts. Mit den Messungen an n-GaAs-Substrat lässt sich der erhöhte Widerstand im Sockelbereich nicht allein durch Phosphor-Einbau in der Anfangsphase des Nanodraht-Wachstums erklären.

5.7.3 p-GaAs-Nanodrähte auf p-GaAs(111)B-Substraten

p-GaAs-Nanodrähte wurden auf p-GaAs(111)B-Substrat homoepitaktisch gewachsen, um den Einfluss vom pn-Übergang zwischen Nanodraht und Substrat zu verhindern. Die Ergebnisse werden in Abbildung 41 gezeigt:

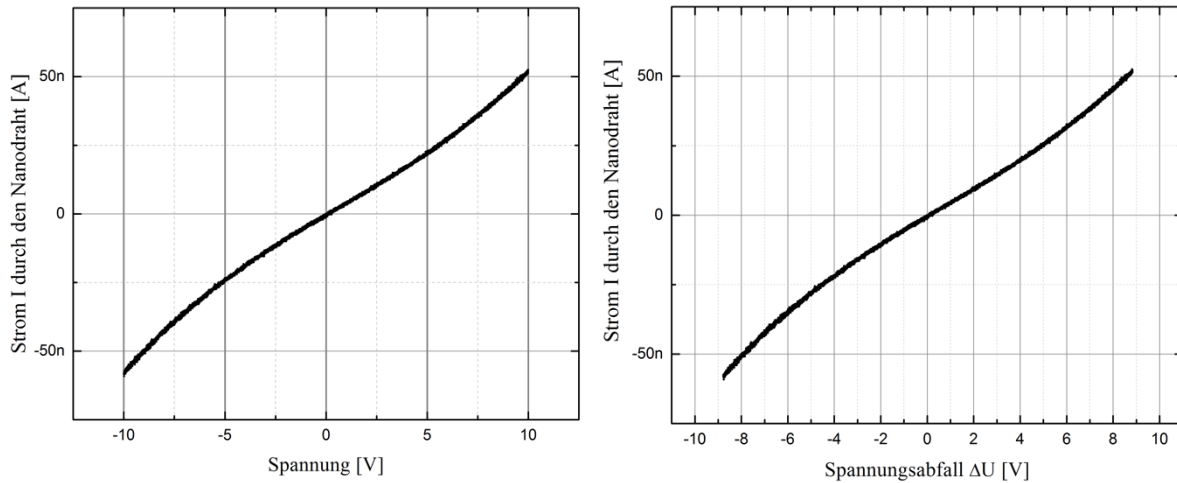


Abbildung 41: Typische Zweipunktmessung (links) und Vierpunktmessung (rechts) an einem p-GaAs-Nanodraht auf p-GaAs(111)B-Substrat. Sowohl die Zwei- als auch die Vierpunktmessung haben über einen großen Teil einen symmetrischen und fast linearen Verlauf.

Wie erwartet weist die Zweipunktmessung ein fast lineares Verhältnis der Spannung zu Strom auf. Somit lässt sich schlussfolgern, dass die Diodencharakteristik von vorherigen Proben aus pn-Übergang stammt. Zu beachten ist der Widerstand von ca. $60 \text{ M}\Omega/\mu\text{m}$, der ebenfalls im Sockelbereich festzustellen ist. Der Rest des Drahtes ist mit einem Widerstand von $30 \text{ K}\Omega/\mu\text{m}$ wieder vergleichbar mit den anderen Proben. Die Ergebnisse von allen drei Proben sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

	p-GaAs NW auf n-GaP(111)B	p-GaAs NW auf n-GaAs(111)B	p-GaAs NW auf p- GaAs(111)B
Widerstand (oben) [$\Omega/\mu\text{m}$]	12 -15 k	4 – 10 k	28 – 31 k
Widerstand (Sockel) [$\Omega/\mu\text{m}$]	9 - 20 M	187 – 600 k	50 – 79 M

Tabelle 1: Widerstände der p-GaAs-Nanodrähte auf verschiedenen Substraten. Der um zwei bis drei Größenordnungen höhere Widerstand im Sockelbereich ist unabhängig von den verwendeten Substraten.

Wie die Tabelle 1 zeigt, verfügt der obere Bereich der Nanodrähte über ein lineares Widerstandsprofil mit Widerständen von $4 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$ bis $31 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$. Der große Teil des Spannungsabfalls tritt am Sockel der Nanodrähte auf, was sich allein nicht mit dem pn-Übergang von Nanodraht zu Substrat oder dem verwendeten Substrat erklären lässt.

In Abbildung 42 sind die Widerstandsprofile aller Nanodrähte in einem Diagramm dargestellt. Der exponentiell zunehmende Widerstand im Sockel-Bereich der Nanodrähte wird anhand einer logarithmischen Darstellung herausgestellt:

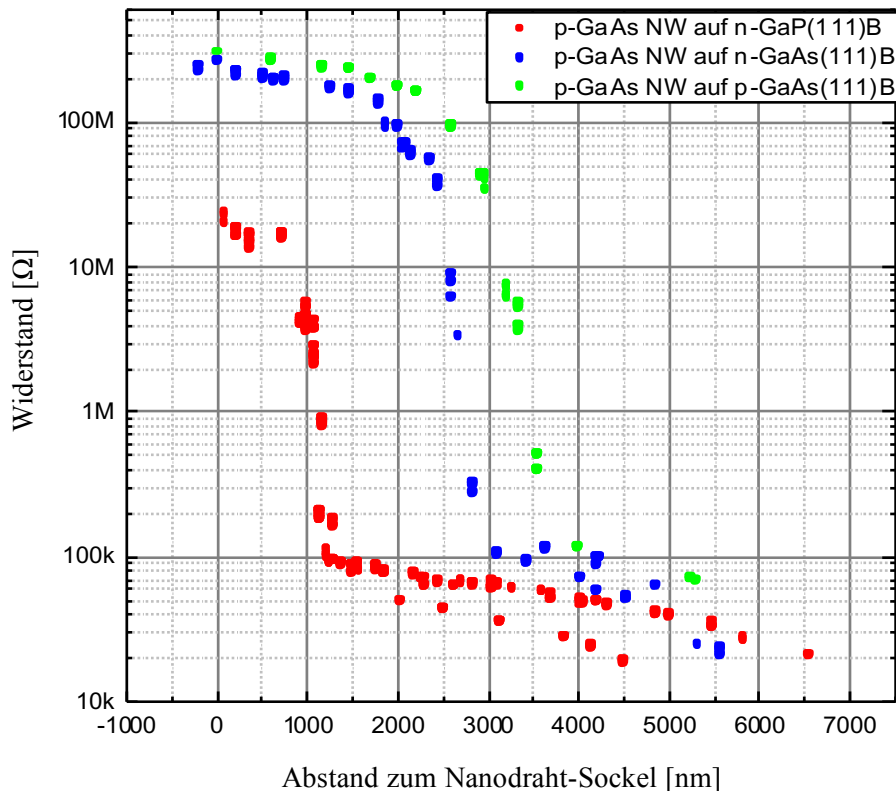


Abbildung 42: Zusammentragen aller Widerstandsprofile von Proben, die mit zwei Temperaturstufen präpariert wurden.

Es ist zu erkennen, dass die Erhöhung des Widerstands unabhängig von verwendeten Substraten ist. Nach der Herleitung im Abschnitt 5.6 beträgt die Dotierstoffkonzentration N_A am Fuße der Nanodrähte weniger als $2\text{E-}17 \text{ cm}^{-3}$ [85]. Wie Abbildung 35 zeigt, wird die Raumladungszone im Nanodraht nach der Modellierung in den Zylinderkoordinaten bei einer Konzentration von weniger als $4\text{E-}7 \text{ cm}^{-3}$ soweit ausgedehnt, dass kein Leitungskanal mehr im Nanodraht vorhanden ist. Die abrupte Verringerung der Dotierstoffkonzentration könnte dazu führen, dass der Widerstand am Fuß des Nanodrahts schlagartig vergrößert ist.

5.8 Mit konstanter Temperatur präparierte p-GaAs-Nanodrähte auf n-GaP(111)B-Substraten in der Anlage ohne Push-Leitung

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt ist die Erhöhung des Widerstands unabhängig von dem verwendeten Substrat. Es lässt sich vermuten, dass der Dotierstoff aus Substraten durch hohe Temperatur in den Nanodrähten diffundiert. Dadurch wird eine Verarmungszone am Sockel der Nanodrähte gebildet. Hiermit ist die Untersuchung der p-GaAs-Nanodrähte auf p-GaAs(111)B-Substrat von großer Bedeutung, weil auch bei der Probe ein erhöhter Widerstand im Sockelbereich festgestellt wurde. Die oben genannten drei Proben sind bei gleichen Prozessparametern mit verschiedenen Substraten präpariert.

Der erhöhte Widerstand am Sockelbereich könnte mit Prozesstemperaturen korrelieren. Da die Nanodrähte in der Anfangsphase bei 450 °C für Nukleation und anschließend mit 400 °C für weiteres Wachstum präpariert wurden, könnte die Temperaturänderung als Grund für die Dotierstoffveränderung angesehen werden. Die p-GaAs-Nanodrähte sind mit Zink dotiert. Der Dotant Zink stammt aus dem Präkursor DEZn, der bereits bei 400 °C komplett pyrolytisch zersetzt. Im Vergleich dazu löst sich das TMGa bei dieser Temperatur nur etwa zu 5 %. Bei einer Prozesstemperatur von 450 °C in der Anfangsphase steigt es auf etwa 30% an [88]. Somit sinkt das effektive II/III-Verhältnis stark, was zu einer niedrigeren Einbaurrate des Dotierstoffs führen könnte [89]. Zudem steigt die Wachstumsrate bei Temperatur von 400 °C zu 450 °C um bis zu einem Faktor von 3, was den Dotierstoffmangel am Fuß des Drahts weiter begünstigt.

Um den Einfluss von Wachstumstemperatur zu minimieren, wird eine Probe mit p-GaAs-Nanodrähten auf n-GaP(111)B-Substrat mit konstanter Wachstumstemperatur von 450 °C präpariert, die restlichen Prozessparameter sind identisch zum Zwei-Temperatur-Prozess.

Aus den Ergebnissen des Zwei-Temperatur-Prozesses ist zu erwarten, dass der Gesamtwiderstand bei einer konstanten Wachstumstemperatur von 450 °C sehr groß ist und sich über einen Draht homogen verteilt. Insgesamt sollte weniger Dotierstoff bei konstant hoher Temperatur im gesamten Nanodraht eingebaut werden. Des Weiteren ist bei der Zweipunktmessung aufgrund des pn-Übergangs zwischen Nanodraht und Substrat mit einer Diodencharakteristik zu rechnen.

Wie in Abbildung 43 gezeigt, ergibt sich aus der Messung eine deutliche Abweichung von den Erwartungen.

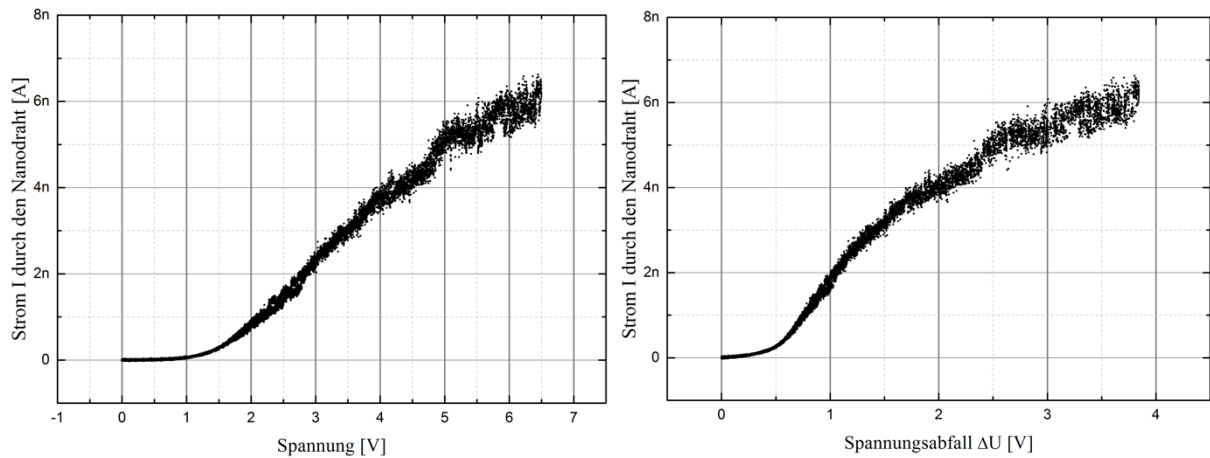


Abbildung 43: Typische Zwei- (links) und Vierpunktmessung (rechts) von einem bei 450 °C gewachsenen p-GaAs-Nanodraht auf n-GaP(111)B-Substrat. Es zeigt sich eine starke Diodencharakteristik. Zu beachten ist, dass der Strom bei 6 V in Durchlassrichtung nur 6 nA beträgt.

Im Vergleich zu der Probe des Zwei-Temperatur-Prozesses besitzt der Nanodraht auf gleichem n-GaP(111)B-Substrat trotz unveränderter Wachstumstemperatur einen Sockelbereich mit sehr hohem Widerstand (s. Abbildung 44). Der erhöhte Widerstand wurde sowohl am Nanodraht-Sockel als auch im Übergang zum oberen Bereich festgestellt. Im oberen Bereich besitzt der Nanodraht einen Widerstand, der circa 4-5 Größenordnungen kleiner als im sonstigen Bereich ist, fast gleich wie bei den anderen Proben aus dem Zwei-Temperatur-Prozess. Bei angelegter negativen Spannung bis -10V wurde kein Stromfluss festgestellt.

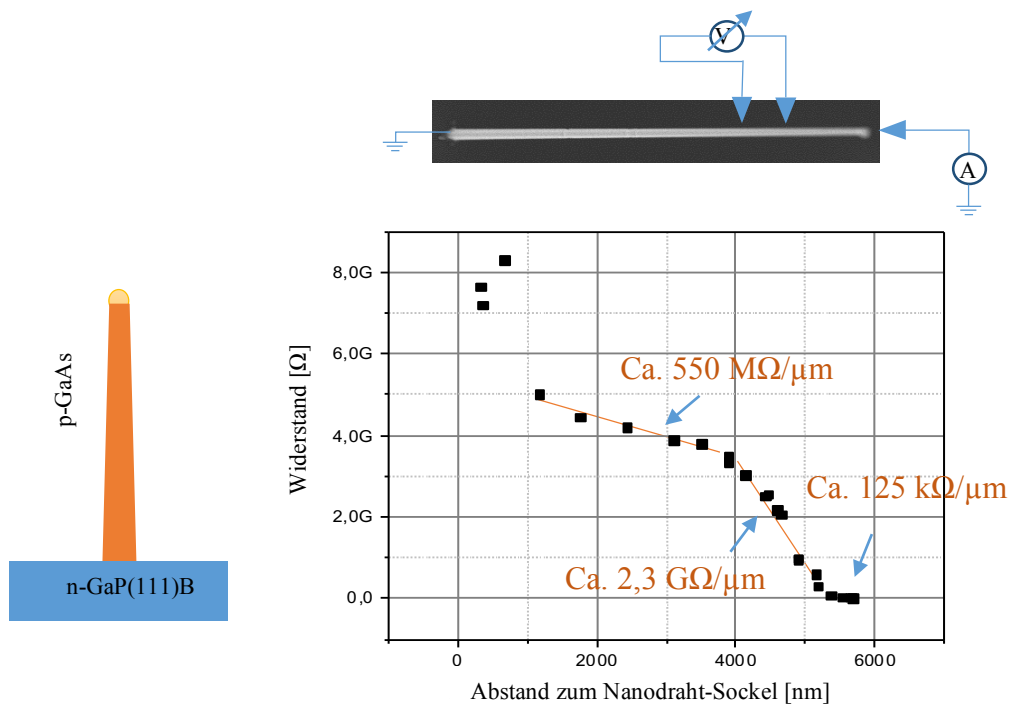


Abbildung 44: Typisches Widerstandsprofil an einem bei 450 °C gewachsenen p-GaAs-Nanodraht auf n-GaP(111)B-Substrat. Der Nanodraht hat einen erhöhten Widerstand sowohl am Nanodraht-Sockel als auch im Übergang zum oberen Bereich.

Der Dotierstoffeinbau während des Nanodraht-Wachstums wird durch den Widerstandsverlauf widerspiegelt. Insgesamt ist der schwach leitende Sockelbereich an allen Proben vorhanden, somit lässt sich nicht durch Prozesstemperatur oder Substrat-Effekt auf den Einbau des Dotierstoffs am Anfangsphase des Nanodraht-Wachstums erklären.

Da der Dotierstoff Zink am Anfang des Nanodraht-Wachstums direkt von Gold-Partikeln stammen soll, wird die Dotierquelle bei allen Proben zur Vorsättigung vor dem Drahtwachstum eingeschaltet. Laut Studien [72][88] sollte der Vorsättigungsprozess mit einer Dauer von vier Minuten völlig ausreichend sein, um einen vollständig dotierten Draht zu gewährleisten. Die Ergebnisse weisen jedoch darauf hin, dass der Dotierstoff erst nach einer gewissen Zeit im Nanodraht eingebaut wird. Da die Proben im Rahmen des „Nanostrukturierten III-V/Si Solarzellen“-Projektes bei dem Projektpartner der Uni-Duisburg Essen hergestellt wurden, wurde der Aufbau der MOCVD-Anlage mit Vermessung des Rohrleitungssystems genauer unter die Lupe genommen.

Die wesentlichen Bestandteile der Anlage sind das Gasmischsystem, der MOCVD-Reaktor und das Abgassystem. Zum Wachstumsbeginn wird der Ausgangsstoff aus dem Bubbler, vermischt mit Trägergas durch die Injekt-Leitung, in den Reaktor eingeleitet. Im Vergleich zu der neuen MOCVD-Anlage in Ilmenau fehlt der Anlage in Duisburg eine „push“-Leitung. Diese sorgt dann dafür, dass die geringen Flüsse, die üblicherweise durch die Injekt-Leitung gehen,

schneller zur Reaktor gelangen. Hier möchte ich auf die Dissertation von Steidl verweisen, in der unter anderem der Einfluss des Aufbaus und die Unterschiede der verschiedenen MOCVD-Anlagen auf die Dotierung in Nanodrähten beschrieben wird.

Bei dem Nanodraht-Wachstum wurde das Ventil des Zn-Dotierstoffs vier Minuten vor dem Wachstum eingeschaltet, nach drei Minuten Wachstum bei 450 °C musste die Probe langsam auf 400 °C abgekühlt werden. Der Vergleich mit den Messergebnissen und dem Wachstumsprozess ergab, dass die mit zwei Temperaturstufen in Duisburg gewachsenen Nanodrähte erst nach etwa 11 Minuten dotiert sind. Dies passt sehr gut zum Widerstandsverlauf mit dem Anstieg im Sockelbereich. Somit wird kein Dotierstoff an der Anfangsphase des Wachstums im Draht eingebaut. Infolgedessen ergibt sich ein hochohmiger Sockelbereich aufgrund fehlender beweglicher Ladungsträger.

5.9 Mit konstanter Temperatur präparierte p-GaAs-Nanodrähte in der Anlage mit Push-Leitung

5.9.1 p-GaAs-Nanodrähte auf n-GaP(111)B-Substraten

Mit der Annahme, dass die technisch bedingte mangelhafte Dotierstoffzufuhr für den hohen Widerstand verantwortlich ist, wurden zwei Proben mit p-GaAs-Nanodrähten auf n-GaP(111)B- bzw. p-GaAs(111)B-Substrate bei konstanter Prozesstemperatur von 450 °C in der Anlage mit Push-Leitung in Ilmenau präpariert und mittels dem MTSTM untersucht:

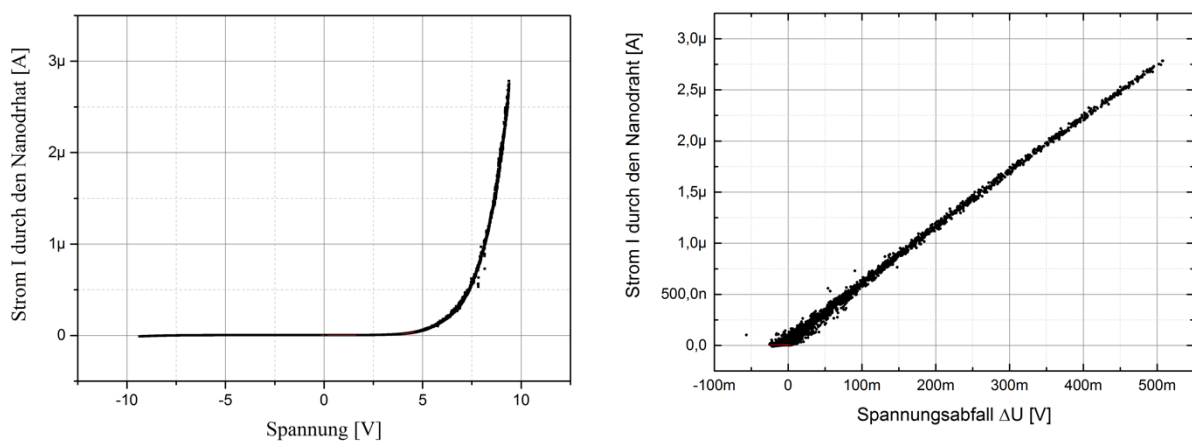


Abbildung 45: Typische Zweipunktmessung (links) und Vierpunktmessung (rechts) an einem p-GaAs-Nanodraht auf n-GaP(111)B-Substrate.

Die Zweipunktmessung (Abbildung 45 links) zeigt einen starken Diodencharakter entlang des Nanodrahts mit deutlichem Schaltverhalten. In Durchlassrichtung erfolgt ein Stromfluss von einigen µA bei 8V angelegter Spannung, was eine gleiche Größenordnung im Vergleich zu der

Probe aus Duisburg beträgt. In Sperrrichtung beträgt der Strom ca. 9 nA bei 10 V, was sich sehr gut auf den Übergang zwischen p-GaAs-Nanodraht und n-GaP-Substrat zurückführen lässt.

Bei der Vierpunktmessung lässt sich ein linearer Spannungsabfall durch den gesamten Nanodraht ableiten (s. Abbildung 46 links).

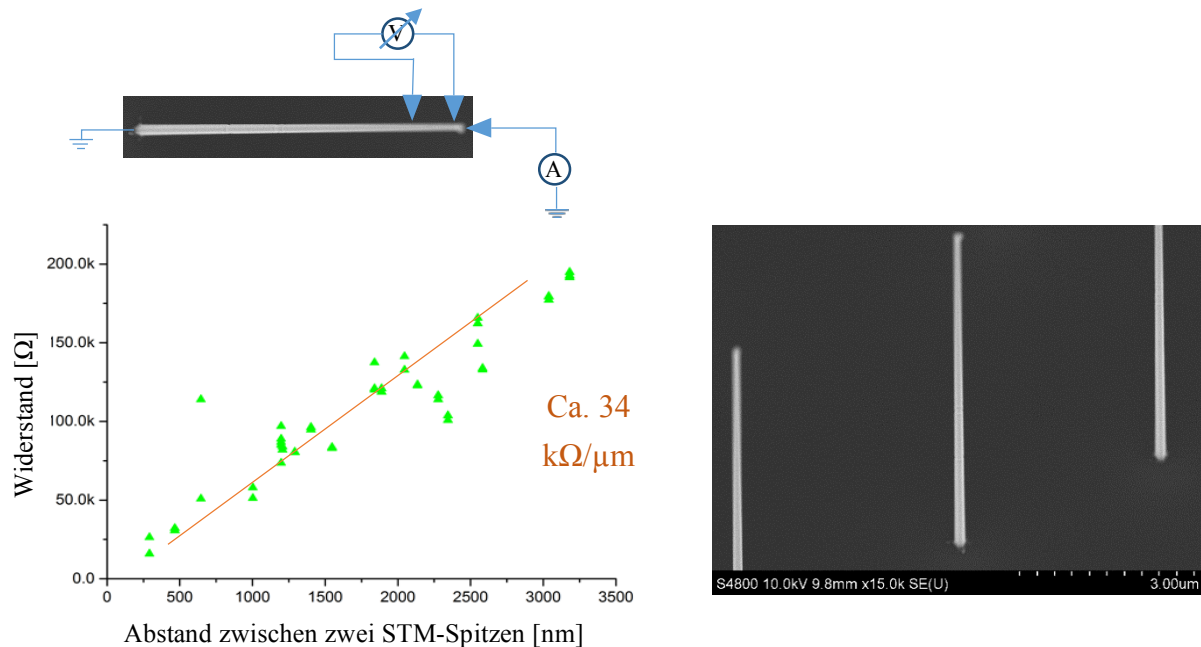


Abbildung 46: Widerstandsprofil (links) und REM-Aufnahme (rechts) von p-GaAs Nanodraht auf n-GaP(111)B gewachsen bei konstanter 450°C in der Anlage mit Push-Leitung

Der Nanodraht weist einen fast linearen Verlauf mit Widerstandswert von ca. 34 kΩ/μm auf. Der Wert hat die gleiche Größenordnung wie der Widerstand von lithografisch kontaktierten Nanodrähten bzw. vom oberen Bereich der Nanodrähte, die aus der Anlage ohne Push-Leitung präpariert wurden. Mit den Ergebnissen kann man bestätigen, dass der Dotierstoff mittels des Vorsättigungsprozesses erfolgreich eingebaut und homogen im kompletten Nanodraht verteilt ist.

Nach der REM-Untersuchung wurde ein Großteil der Nanodrähte geometrisch ohne Tapering gewachsen. In hochaufgelösten REM-Aufnahmen (wie z.B. in Abbildung 46 rechts) ist zu erkennen, dass der Durchmesser am Sockel des Nanodrahts mit etwa 177 nm, wie erwartet, deutlich durch Schalenwachstum zugenommen hat.

5.9.2 p-GaAs-Nanodrähte auf p-GaAs(111)B-Substraten

Eine Vergleichsprobe mit homoepitaktisch gewachsenen p-GaAs-Nanodrähten auf p-GaAs-Substrat wurde bei konstant 450 °C präpariert und mit MTSTM gemessen, um den Einfluss von Substrat-Material auf die Leitfähigkeitsänderung des Nanodrahts auszuschließen.

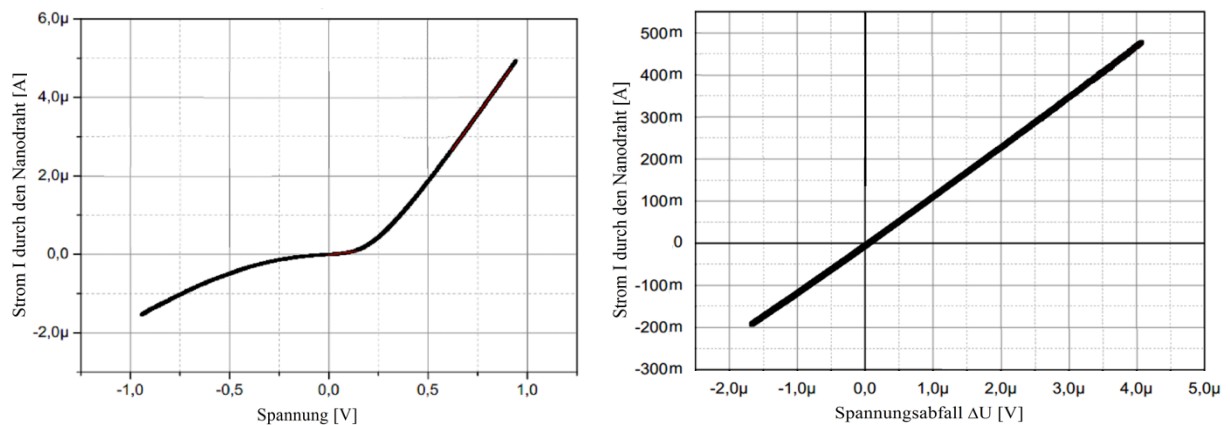


Abbildung 47: Typische Zweipunktmessung (links) und Vierpunktmessung (rechts) an einem p-GaAs-Nanodraht auf p-GaAs(111)-Substrat.

Wie in Abbildung 47 (links) gezeigt, weist die Zweipunktmessung eine asymmetrische Diodencharakteristik mit einem vergleichbar niedrigen Widerstand auf, die ebenfalls auf den Übergang von p-GaAs-Nanodraht zum p-GaAs(111)-Substrat zurückzuführen ist. Die Vierpunktmessung zeigt einen lineareren Spannungsabfall mit einem noch niedrigeren Widerstand von 8-9 kΩ/μm im Vergleich zu der vorherigen Probe. Aus der klassischen Elektrotechnik ist bekannt, dass der elektrische Widerstand R:

$$R = \rho * \frac{l}{A} \quad (30)$$

beträgt, wobei ρ der spezifische Widerstand, l die Länge und A die Querschnittsfläche des Nanodrahts ist. Der niedrigere Widerstand ist damit zu begründen, dass der Durchmesser des Nanodrahts durch die erhöhte Wachstumstemperatur zugenommen hat.

Insgesamt weisen die beiden Proben aus Ilmenau einen linear abfallenden Widerstand mit deutlich niedrigem spezifischem Widerstand auf. Verglichen zu Proben aus Duisburg könnte mehr Strom um 3-4 Größenordnungen durch den Draht geleitet werden. Dies ist ein deutliches Zeichen dafür, dass der Dotierstoff im Sockelbereich der Nanodrähte auch bei hoher Wachstumstemperatur von 450 °C erfolgreich eingebaut und homogen im kompletten Nanodraht verteilt wurde. Aufgrund der fehlenden Push-Leitung im Rohrleitungssystem wurde der Dotierstoff mit starker Verzögerung in den Reaktor eingeleitet, was zu einem schwächeren Dotierstoffeinbau bzw. kompletter Verarmung im Nanodraht führte.

5.10 Zusammenfassung und Ausblick

Durch Verwendung des Multispitzen-STMs wurden die elektrischen Eigenschaften von freistehenden p-GaAs-Nanodrähten zerstörungsfrei untersucht. Die individuell steuerbaren Spitzen, kombiniert mit einem integrierten REM, ermöglichen eine hohe Flexibilität bei der Vermessung nanoskaliger Proben. Die Widerstandsprofile der Nanodrähte wurden mit hoher Ortsauflösung durch Vierpunktmessungen ermittelt.

P-GaAs-Nanodrähte auf verschiedenen Substraten (p-GaAs, n-GaAs und n-GaP) wurden mit zwei Temperaturstufen in MOCVD präpariert. Für die Nanodraht-Präparation wurde die Prozesstemperatur in der Anfangsphase auf 450 °C konstant gehalten, um die Nukleation der vertikalen Nanodrähte zu verbessern. Das restliche Wachstum wurde bei einer auf 400 °C reduzierten Temperatur fortgesetzt. Dadurch wurden hochqualitative Drähte mit geringerem Tapering durch Schalenwachstum präpariert.

Über den Großteil ihrer Länge weisen sie einen konstanten Widerstand mit 4-10 k Ω /μm bei p-GaAs-Nanodrähten auf n-GaAs(111)B-Substrat, 12-15 k Ω /μm bei p-GaAs-Nanodrähten auf n-GaP-Substrat und 28-31 k Ω /μm bei p-GaAs-Nanodrähten auf p-GaAs(111)B-Substrat. Dies stimmt gut überein mit den Ergebnissen von lithografischen kontaktierten Nanodrähten mit gleichen Materialzusammensetzung und Wachstumsbedingungen. Die MTSTM-Messung an den Nanodrähten weisen unabhängig von den verwendeten Substraten einen bis zu drei Größenordnungen erhöhten Widerstand im Sockelbereich auf, und dadurch lässt sich eine ausgebreitete Verarmungszone im Nanodraht ableiten. Dies kann nicht allein durch eine erhöhte Prozesstemperatur erklärt werden, da die mit konstant 450 °C gewachsenen Nanodrähte ebenfalls einen hochohmigen Sockelbereich besitzen.

Eine genaue Untersuchung von Steidl über den Aufbau der Anlage zeigte, dass der Dotierstoff technisch bedingt mit unvermeidbarer Verzögerung in den Reaktor eingeleitet wurde. Dies passt sehr gut zum Widerstandsverlauf mit dem Anstieg im Sockelbereich, der fast zum gleichen Zeitpunkt nach Einschalten der Dotierstoffquelle aufgetreten ist. Der hochohmige Widerstand im Sockelbereich ist bei den vergleichbaren Proben, die mit Dotierstoff erfolgreich vorgesättigt wurden, nicht mehr vorhanden. Die Nanodrähte hatten einen niedrigen Widerstand und wiesen einen homogenen linearen Widerstandsverlauf in kompletten Einzeldrähten auf.

Die Untersuchungen zeigten, dass bereits eine kleinere Anpassung sich bei der Präparation stark auf elektrische Eigenschaften der Nanodrähte auswirken kann. Im nächsten Schritt könnte man sich weiter mit Dotierstoffeinbau im Nanodraht hinsichtlich der Prozessparameter durch eine mathematische Modellierung zur Vertiefung beschäftigen. Darüber hinaus lassen sich die Eigenschaften der auf Nanodrähten basierenden Bauelemente durch den Einsatz von axialen bzw. radialen Heterostrukturen mit kontrolliertem Dotierstoffeinbau in vielfältiger Weise beeinflussen.

6 Multispitzen-Messungen an freistehenden porösen Si-Nanodrähten

6.1 Motivation und Themen

Seit Mitte der 1960er Jahre ist Silizium das dominierende Halbleitermaterial der modernen Elektronik gewesen. Forschungen in letzten Jahren zeigen, dass die auf Silizium-Nanodrähte basierenden Strukturen als vielversprechende Baumaterialien für zukünftige Anwendungen gelten, insbesondere in Bereichen wie nanoskalige Elektronik [90][91], Optoelektronik [92], Thermoelektrik [93], Photovoltaik [94], Biosensoren [95], Nanokondensator-Arrays [96] sowie Elektroden in Li-Ionen-Batterien [97]. Im Gegensatz zum III/V-Halbleiter profitiert das Silizium als Basismaterial für Halbleiter-Nanodrähte von dem bedeutenden Vorteil, dass das Silizium umweltfreundlich (ungiftig) ist und nahezu unbegrenzt zur Verfügung steht. Des Weiteren sind viele Prozesse aus der ausgereiften Siliziumtechnologie für Herstellung und weitere Verarbeitungen sowie für Charakterisierung der Si-Nanodrähte etabliert worden.

Mitte der 1950er Jahre wurde poröses Silizium vom Ehepaar Uhlirs während ihrer Arbeit im Bell Laboratorie entdeckt [98]. Seitdem hat das Material dank der zunehmenden Kenntnisse von seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften immer mehr Aufmerksamkeit der Forscher aus der ganzen Welt erfahren.

Darüber hinaus weisen Strukturen mit porösem Silizium spezielle optische und elektrische Eigenschaften aufgrund ihres besonders hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnis, der großen inneren Oberfläche und ihrer Oberflächenchemie auf.

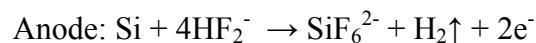
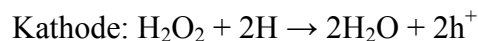
Im Gegensatz zu kristallinem Silizium besitzt das poröse Silizium bereits bei Zimmertemperatur eine starke Photolumineszenz [99]. Auch Elektrolumineszenz wurde wenig später von Richter [100] beobachtet. Daraus wurde eine Reihe von optoelektronischen Anwendungen im Bereich von Leuchtdioden [101]–[105] und Photodetektoren [106] auf der Basis von porösem Silizium vorgestellt.

Da die elektrischen und optoelektrischen Eigenschaften der Nanostrukturen stark von der Anordnung abhängig sind, sind die elektrischen Eigenschaften der porösen Nanodrähte-Struktur hochinteressant. Bereits im Jahre 1964 zeigte die Studie von Wagner und Ellis, dass kristalline Si-Nanodrähte durch die Katalysator-unterstützte VLS-Methode gewachsen werden können. Im Vergleich zum herkömmlichen „Bottom-Up“-Wachstum bei kristallinen Si-Nanodrähten bietet das metallunterstützte chemische Ätzen (metal-assisted chemical etching, MaCE) ein kostengünstiges (Top-Down) und vielfältiges Verfahren zur Herstellung von porösen Si-Nanodrähten [107]–[111].

In Rahmen einer Kooperationsarbeit mit Wang und Dong aus dem Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik an der technischen Universität Ilmenau, wurden großflächig angeordnete Strukturen mittels eines Prägeprozesses, des sogenannten „Substrate Conformal Imprint Lithography“ (SCIL)-Technik [112], positioniert und anschließend poröse Silizium-Nanodrähte mittels des MaCE-Verfahrens präpariert. Dank des ausgereiften Wachstumsprozesses können Nanodrähte mit einem Durchmesser von ca. 400 nm und einer Länge von 4 µm in hoher Dichte (ebenfalls 400 nm zueinander) präpariert werden. Für die elektrische Charakterisierung stellt die hohe Dichte bei den Nanodrähten allerdings eine besonders Herausforderung dar. In dieser Arbeit wurde das MTSTM verwendet, und es ist zum ersten Mal gelungen, die Leitfähigkeit solcher Nanodrähte trotz geometrischer Schwierigkeit zerstörungsfrei zu untersuchen.

6.2 Präparation der porösen Silizium-Nanodrähte

Zum Ätzen des Siliziums durch den MaCE-Prozess ist ein Ladungstransfer durch Injektion der Löcher (h^+) zwingend erforderlich. Aufgrund des positiven elektrochemischen Potentials von H_2O_2 ist es energetisch möglich, Löcher von H_2O_2 in das Valenzband des Siliziums im Volumen zu injizieren [113]. Während des Ätzprozesses finden folgende Reaktionen zwischen Gold-Schicht als Kathode und Silizium-Schicht als Anode statt:



Im Gleichgewichtszustand wird eine energetische Barriere als Übergang zwischen dem Silizium und der flüssigen Lösung gebildet, die den weiteren Ladungstransfer über die Grenze von Silizium/flüssiger Lösung behindert [114]. Die Ätzrate von Silizium in H_2O_2 /HF-Lösung ist mit < 10 nm/Std. vergleichsweise sehr gering [111].

Im Vergleich dazu ist der Ladungstransport am Metall/Flüssigkeit- bzw. Metall/Halbleiter-Übergang viel leichter als durch den Halbleiter/Flüssigkeit-Kontakt [115]. Mit zusätzlicher Gold-Schicht als metallischer Katalysator werden Löcher am Gold/Silizium-Übergang durch die Kathodenreaktion generiert und in dem Valenzband des Siliziums transportiert. Somit wird die Ätzrate durch Löcher-Injektion vielfach vergrößert [108]. Zudem liegt die Austrittsarbeit des Golds nahe an dem Fermi-Niveau des p-Siliziums. Dies begünstigt zusätzlich den Ladungstransfer durch den quasi-ohmschen Kontakt. Die Studie von Wang [116] zeigt deutlich eine zunehmende Größe der porösen Strukturen mit steigender Dotierstoffkonzentration im Silizium-Substrat.

Der Präparationsprozess in dieser Arbeit ist detailliert in Abbildung 48 skizziert. Der p-Silizium-Wafer (Dotierstoff: Bor) mit einem spezifischen Widerstand von 5-10 Ωcm wurde als Substrat verwendet. Als Basis für die Präparation des porösen Teils wurde die oberste Schicht mit ca. 500 nm Dicke zunächst mit Phosphor durch Diffusion n-dotiert (s. Abbildung 48b). Danach wurde die angeordnete Struktur für die später entstehenden Nanodrähte auf dem Si-Wafer mittels SCIL-Technik erzeugt (Abbildung 49c). Die Reste des Photolacks wurden mittels „reaktive ion etching“ entfernt. Im Anschluss wurde eine 30 nm dicke Gold-Schicht als metallischer Katalysator auf der Oberfläche aufgedampft und zur Nanodraht-Präparation in einer Lösung, bestehend aus HF und H_2O_2 , eingetaucht. Das Ätzen der porösen Si-Nanodrähte erfolgte durch MaCE-Methode mit einer Dauer von ca. 6 Minuten (s. Abbildung 48 d/e). Die dadurch entstandenen Nanodrähte bestanden aus porösem Si-Teil mit einer Länge von ca. 0,5 μm und einem p-Typ c-Si-Teil mit ca. 3,6 μm (s. Abbildung 48 e/f).

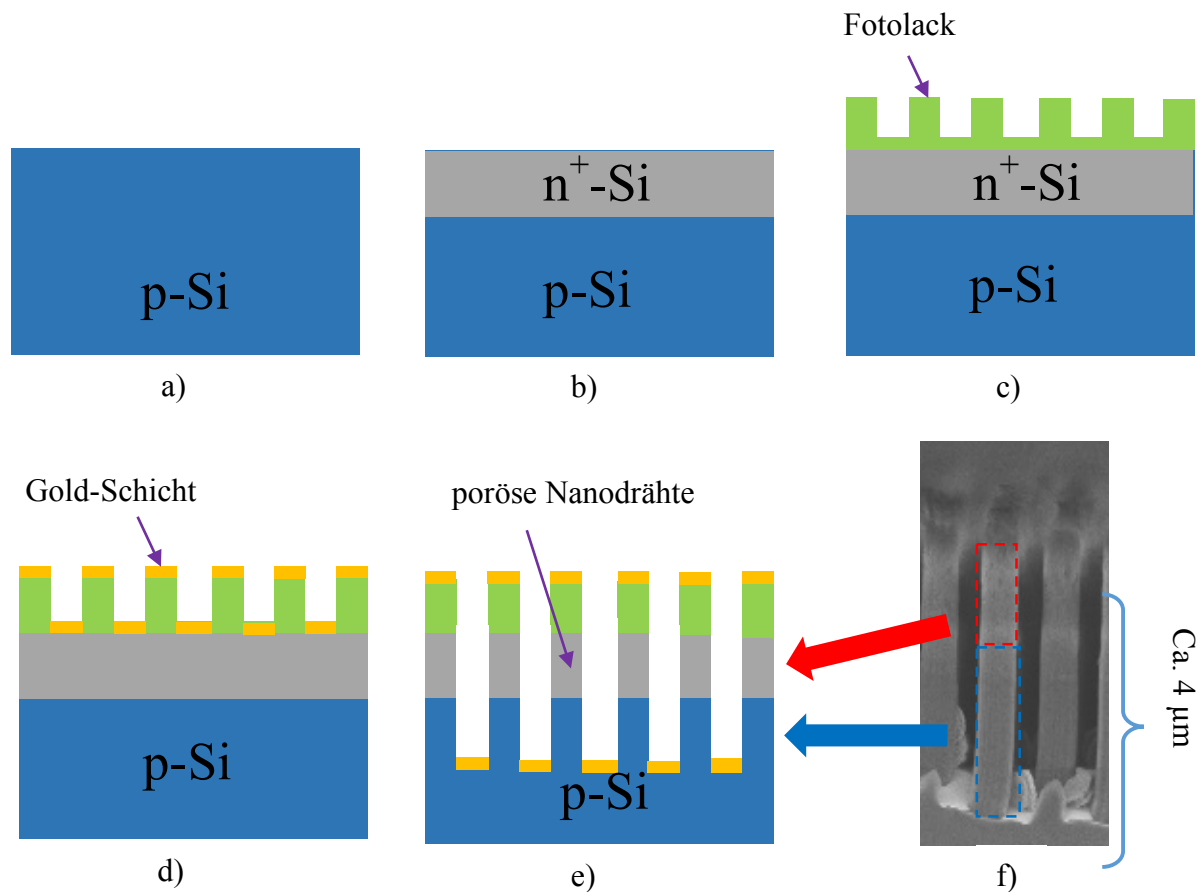


Abbildung 48: Präparationsprozess der porösen Si-Nanodrähte. Eine n-dotierte Schicht mit ca. 500 nm Dicke wurde auf p-Silizium-Substrat für nachstehende Nanodraht-Präparation erzeugt (Abbildung 48b). Die Strukturierung und Herstellung der Nanodrähte erfolgten durch SCIL-Technik und MaCE-Methode (Abbildung 49c-d).

Die SCIL-Technik wurde von Philips Research und SÜSS MicroTec entwickelt. Die SCIL-Technik kombiniert die Vorteile der UV-Nanoimprint-Lithographie-Technik von einem starren bzw. einem weichen Stempel, und liefert somit eine beste Auflösung und eine reproduzierbare großflächige Strukturierung. Dank der SCIL-Technik sind die Nanodrähte sehr dicht gewachsen (s. Abbildung 38 f). Für die MTSTM-Untersuchungen wurden die Proben kurz vor dem Einbauen ins MTSTM abgebrochen, damit man die Nanodrähte an der Bruchkante mit MTSTM vermessen kann.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

Ähnlich wie bei p-GaAs-Nanodrähten wird die Leitfähigkeit an porösen Si-Drähten mit MTSTM untersucht. Eine STM-Spitze wurde am Gold-Partikel kontaktiert. Zur Potentialmessung wurde eine STM-Spitze am unteren Teil des Nanodrahts (kristallines Silizium) festgehalten. Die andere Spitze wurde, je nach Messung, entweder am kristallinen Silizium (c-Si) (Abbildung 49 links I) oder am porösen Silizium (s. Abbildung 49 link II) kontaktiert. Ein Strom wurde durch den Draht, mit dem Substrat als Rückkontakt, injiziert. Dadurch wurde der Spannungsabfall im kristallinen Silizium bzw. über den porösen Si/c-Si-Übergang bestimmt.

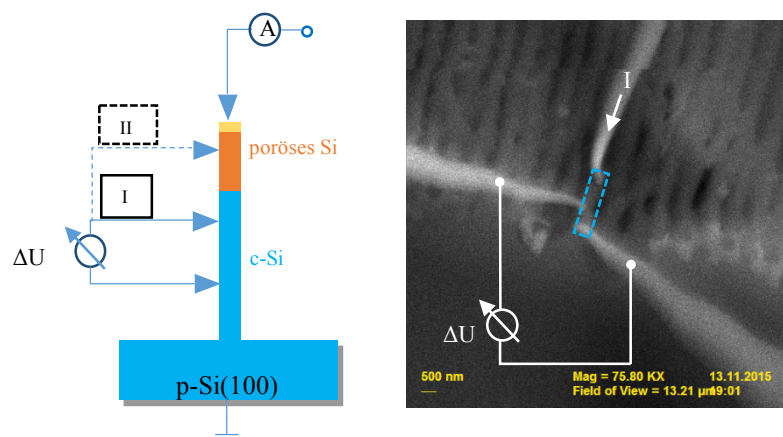


Abbildung 49: Schematische Darstellung (links) und REM-Aufnahme (rechts) der Vierpunktmessung von porösen Si-Nanodrähten

Die elektrische Charakterisierung eines Metalls/porösen Si/c-Si-Systems vom Ladungsträgertransport wird in der porösen Si-Schicht bzw. an dem Hetero-Übergang zwischen porösem Si und c-Si dominiert. Wie Abbildung 50 zeigt, weisen die porösen Si-Nanodrähte auf p-Si(100) in Zweipunktmessung einen starken Diodencharakter mit deutlichem Schaltverhalten auf. In Durchlassrichtung beträgt der Stromfluss ca. 25 nA bei 1V angelegter Spannung. Dies

stimmt gut überein mit dem Ergebnis, das am planaren System von porösem Si auf c-Si-Schicht bei Raumtemperatur erzielt wurden [117].

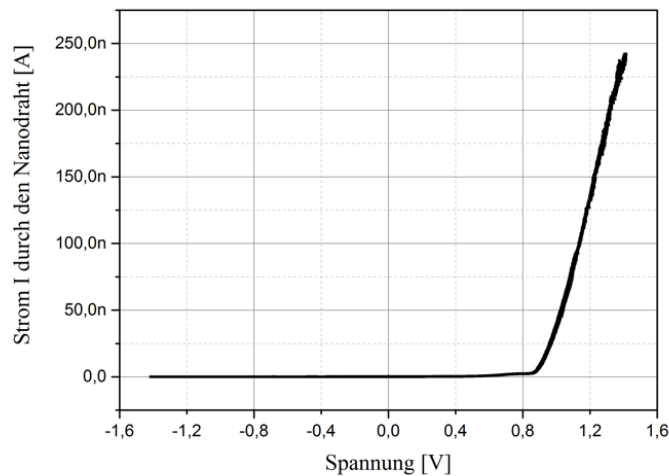


Abbildung 50: Typische Zweipunktmessung an einem porösen Si-Nanodraht auf p-Si(100)-Substrat

Die elektrische Charakteristik des porösen Si/c-Si-Übergangs wird von dem Zusammenspiel von Bandkante-Offset und Dichte der Störstellen in der porösen Si-Schicht bestimmt. Die Störstellen in der porösen Si-Schicht fungieren als Trapping-Levels, die die Ladungsträgerrekombination fördern. Von daher wird die Verarmungszone am Übergang überwiegend im porösen Si ausgebreitet. Thermospannung-Messungen [118] zeigten, dass der Ladungstransport in der porösen Si-Schicht durch Elektronen als Majoritätsladungsträger stattfindet. Zudem haben Rastersondenmikroskopie- und Rastertunnelmikroskopie-Messungen von Rideout [119] und Amisola [120] nachgewiesen, dass das poröse Silizium elektrisch als n-typ dotiertes Material betrachtet werden kann.

Die Vierpunktmessung am c-Si-Teil weist einen Widerstand von ca. $4,9 \text{ k}\Omega / \mu\text{m}$ (s. Abbildung 51 links) auf. Im Vergleich dazu beträgt der Widerstand über den porösen Si/c-Si-Übergang ca. $1,3 \text{ M}\Omega / \mu\text{m}$ (s. Abbildung 51 rechts). Der Widerstand durch die porösen Strukturen hat sich um drei Größenordnungen erhöht.

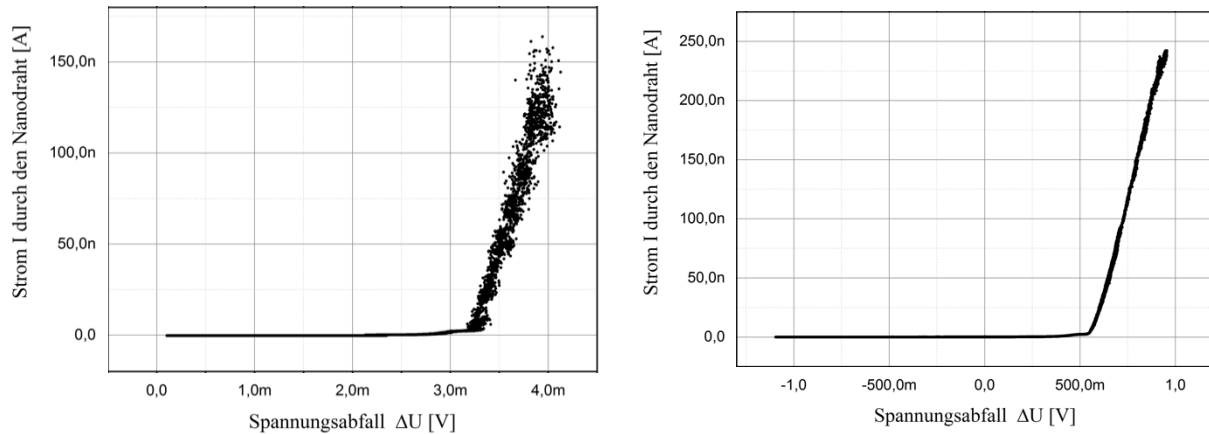


Abbildung 51: Typische Vierpunktmessungen mit beiden Spitzen im Sockelbereich (c-Si) (links) bzw. über den porösen-Si/c-Si-Übergang des porösen Si-Nanodrahts (rechts).

Basierend auf dem Widerstand von p-Silizium liegt das Fermi-Niveaus, nach Studien von Islam [117], etwa bei 0,24 eV über der Valenzbandkante. Die E_t Aktivierungsenergie ist mit 0,21 eV viel kleiner als die Hälfte der c-Si Bandlücke [113][119]. Islam hat folgendes Bändermodell für das poröse Si/c-Si System vorgestellt:

Der Übergang zwischen der Gold-Schicht und dem porösen Si wird wegen der größeren

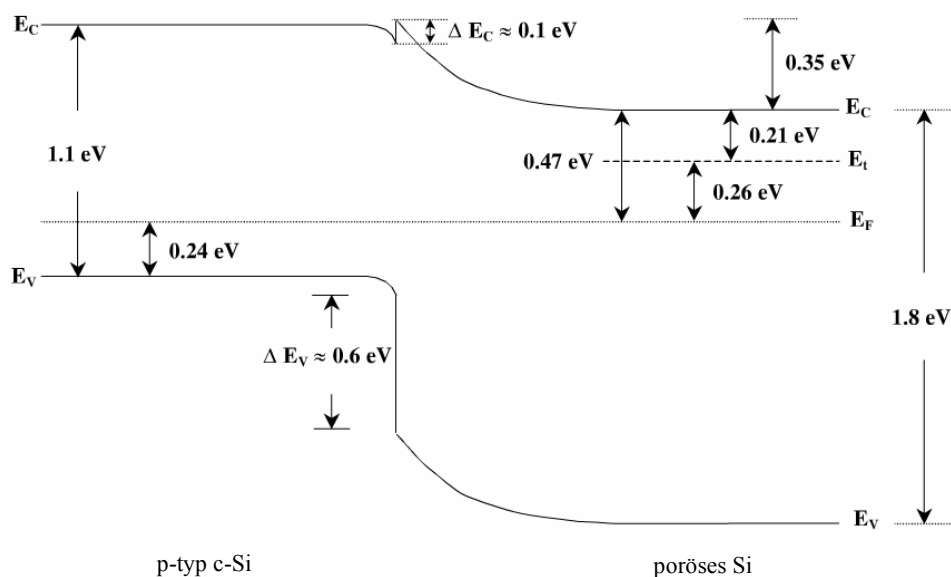


Abbildung 52: Schematische Darstellung des Bändermodells von p-Typ c-Si/porösem Si-Übergang [121]

Austrittsarbeit von Metall als Schottky-Kontakt angesehen [121][122]. Das Metall/poröse Si/c-Si könnte daher als eine Kombination des Metall/n-Si Schottky-Kontakts und des n-Si/p(+)-Silizium-Kontakts betrachtet werden. Der gemessene Diodencharakter kann durch die theoretische Modellierung sehr gut geklärt werden.

Bemerkenswert ist der Anstieg in Durchlassrichtung bei der Zweipunktmessung des porösen Si/c-Si-Nanodrahts, wie in Abbildung 53 gezeigt, in zwei Segmente aufgeteilt. Die Messung wurde durch mehrfache Versuche auch an unterschiedlichen Drähten bestätigt.

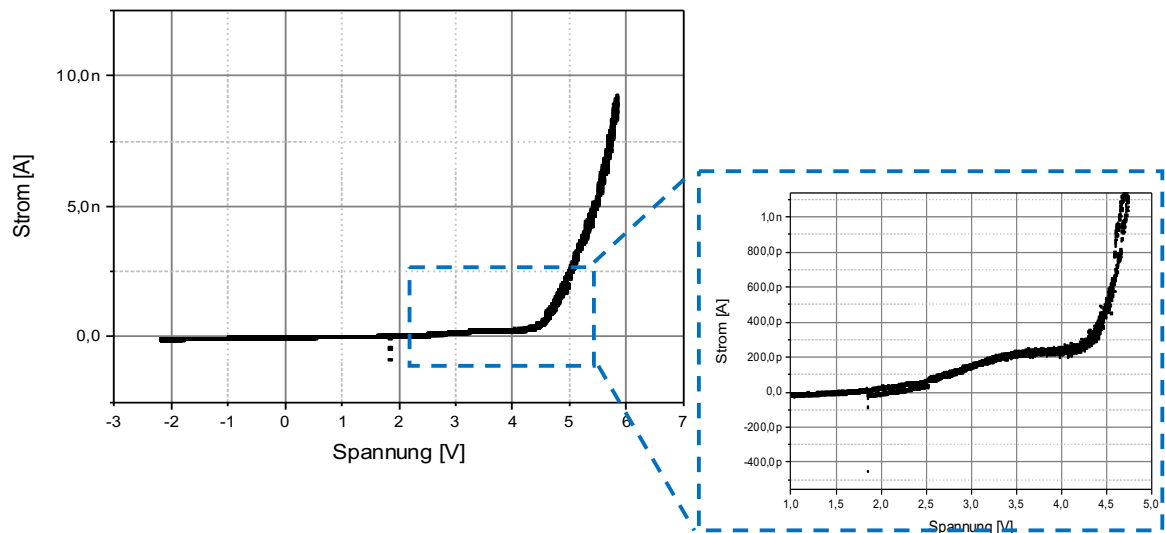


Abbildung 53: Typische Zweipunkt-Messung an einem porösen-Si-Nanodraht auf p-Si-Substrat. Dabei ist deutlich eine Charakteristik von Dioden zu sehen. In Durchlassrichtung hat sich der Stromanstieg in zwei Segmente aufgeteilt.

Bei hochauflösender SEM-Aufnahme in Abbildung 54 ist zu erkennen, dass die Poren an den porösen Si-Nanodrähten nicht homogen gebildet sind. Zwischen dem porösen Teil und dem Teil mit c-Si ist ein Übergangsbereich mit etwas kleineren „Poren“ zu finden. Die Untersuchung an den Nanodrähten mit der Glimmentladungsspektroskopie (hier nicht gezeigt) weist eine etwas sanfte Änderung der Dotierstoffverteilung an dem p-Typ c-Si/porösen Si-Übergang auf. Aufgrund der niedrigen dotierten c-Si im Übergangsbereich ist eine Interpretation des Ladungstransports entlang des Nanodrahts wesentlich komplizierter. Weitere Vierpunktmessungen mit höherer Ortsauflösung am Übergangsbereich könnten sicherlich zur Interpretation beitragen.

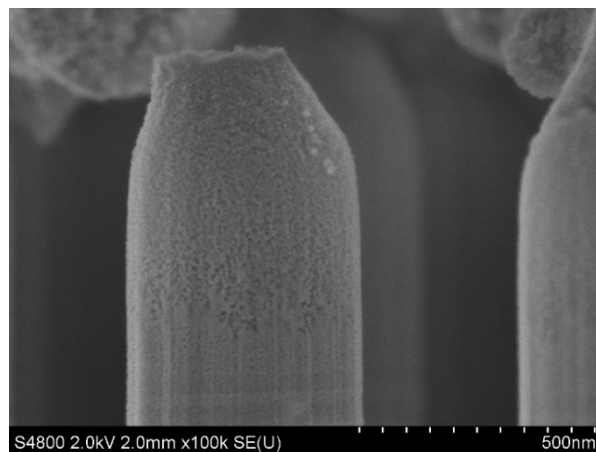


Abbildung 54: Hochauflösende SEM-Aufnahme des porösen-Si Nanodrahts

6.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass man elektrische Charakterisierung der axialen Hetero-Strukturen von porösen Si/c-Si-Nanodrähten grundlegend mit MTSTM untersuchen kann. Eine große technische Herausforderung besteht darin, eine gleichzeitige Kontaktierung mehrerer Drähte aufgrund der extrem hohen Nanodrähte-Dichte zu vermeiden und den Nanodraht einzeln zu vermessen. Mit Hilfe des MTSTMs ist es zum ersten Mal gelungen, freistehende poröse Si/c-Si-Nanodrähte elektrisch zu untersuchen.

Durch feine Spitzen-Positionierung wurde die Zwei- und Vierpunktmessung an unterschiedlichen Teilen des Nanodrahts durchgeführt. Das System aus porösem Si und c-Si-Nanodraht weist bei der Zweipunktmessung eine starke Diodencharakteristik auf. In Durchlassrichtung beträgt der Stromfluss 25 nA mit 1V angelegter Spannung. Der Widerstand am c-Si-Teil von ca. $4,9 \text{ k}\Omega / \mu\text{m}$ und der Widerstand über den porösen Si/c-Si-Übergang von ca. $1,3 \text{ M}\Omega / \mu\text{m}$ stimmen mit der Untersuchung an der planaren Probe mit poröser Si-Schicht auf c-Si-Substrat sehr gut überein [117].

Das große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis macht Nanodrähte zu einem potentiellen Kandidat für Herstellung von nano-dimensionierter Lichtemitter [123][124]. Die gezeigte Diodencharakteristik des axialen pn-Übergangs sowie des Aufeinandertreffen von verschiedenen Materialien eröffnet einen Weg für die Integration eines Quantentopfs in einem Nanodraht [100][125].

Die Studie von Remaki [126] zeigte, dass die elektrischen Eigenschaft der porösen Si-Nanodrähte aufgrund der kleinen Löcher an der Oberfläche durch Oberflächenterminierung bzw. Absättigung der „dangling-bonds“ stark beeinflusst werden kann. Messungen an dem porösen Si/c-Si-System ergeben je nach Umgebungsbedingung (Vakuum oder Luft) unterschiedliche elektrische Charakteristika. Für zukünftigen Einsatz derartiger Nanodrähte in optoelektronischen Anwendungen ist es zu empfehlen, die Leitfähigkeitsänderung in Abhängigkeit von der Oberflächenterminierung als nächster Schritt im MTSTM zu untersuchen.

Abkürzungsverzeichnis

AFM	engl.: <u>A</u> tomic <u>F</u> orce <u>M</u> icroscope - Rasterkraftmikroskop
FTIR	engl.: <u>F</u> ourier <u>T</u> ransform <u>I</u> nfrared Spectroscopy - Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
LEED	engl.: <u>L</u> ow <u>E</u> nergy <u>E</u> lectron <u>D</u> iffraction - Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen
MOCVD	engl.: <u>M</u> etal- <u>o</u> rganic <u>C</u> hemical <u>V</u> apour <u>D</u> eposition- Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung
MTSTM	engl.: <u>M</u> ulti- <u>t</u> ips <u>S</u> canning <u>T</u> unneling <u>M</u> icroscopy – Mehrspitzenrastertunnelmikroskopie
MaCE	engl.: <u>M</u> etal- <u>a</u> ssisted <u>C</u> hemical <u>E</u> tching - metallunterstützte chemische Ätzen
SCIL	engl.: <u>S</u> ubstrate <u>C</u> onformal <u>I</u> mprint <u>L</u> ithography – substratkonforme Prägelithografie
SEM	engl.: <u>S</u> canning <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscope – Rasterelektronenmikroskop
STM	engl.: <u>S</u> canning <u>T</u> unneling <u>M</u> icroscopy – Rastertunnelmikroskopie
UHV	engl.: <u>U</u> ltra <u>H</u> igh <u>V</u> acuum - Ultrahochvakuum
VLS	engl.: <u>V</u> apor <u>L</u> iquid <u>S</u> olid method– Dampf-Flüssigkeits-Feststoff-Methode
XPS	engl.: <u>X</u> -ray <u>P</u> hotoelectron <u>S</u> pectroscopy - durch Röntgenstrahlung induzierte Photoelektronenspektroskopie
XRD	engl.: <u>X</u> -ray <u>D</u> iffraction – Röntgendiffraktometrie

Literaturverzeichnis

- [1] W. Shockley, H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells." *Journal of Applied Physics* 32, 510-519 (1961) [[doi:10.1063/1.1736034](https://doi.org/10.1063/1.1736034)].
- [2] M. Käs, "Thermographiemessungen an Solarzellen." *Diplomarbeit*, Universität Konstanz (2003).
- [3] C. Battaglia, A. Cuevas, S. D. Wolf, "High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives." *Energy & Environmental Science* 9, 1552-1576 (2016) [[doi:10.1039/c5ee03380b](https://doi.org/10.1039/c5ee03380b)].
- [4] F. Dimroth, M. Grave, P. Beutel et al., "Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 22, 277-282 (2014) [[doi:10.1002/pip.2475](https://doi.org/10.1002/pip.2475)].
- [5] A. Dobrich, "Grenzflächenuntersuchung und Effizienzanalyse von MOVPE-präparierten Schichtsystemen für InP-basierte hocheffiziente III-V-Mehrfachsolarzellen." *Dissertation*, Technische Universität Berlin (2014).
- [6] J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli et al., "InP nanowire array solar cells achieving 13.8% efficiency by exceeding the ray optics limit." *Science* 339, 1057-1060 (2013) [[doi:10.1126/science.1230969](https://doi.org/10.1126/science.1230969)].
- [7] R. Yan, D. Gargas, P. Yang, "Nanowire photonics." *Nature Photonics* 3, 569-576 (2009) [[doi:10.1038/nphoton.2009.184](https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.184)].
- [8] L. Hu, G. Chen, "Analysis of optical absorption in silicon nanowire arrays for photovoltaic applications." *Nano Letters* 7, 3249-3252 (2007) [[doi:10.1021/nl071018b](https://doi.org/10.1021/nl071018b)].
- [9] A. D. Mallorquí, "Nanowire-based solar cells: Device design and implementation." *Dissertation*, École Polytechnique Fédérale De Lausanne (2014).
- [10] A. Lysov, C. Gutsche, M. Offer et al., "Spatially resolved photoelectric performance of axial GaAs nanowire pn-diodes." *Nano Research* 4, 987-995 (2011) [[doi:10.1109/drc.2011.5994426](https://doi.org/10.1109/drc.2011.5994426)].
- [11] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui et al., "Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks." *Science* 294, 1313-1317 (2001) [[doi:10.1126/science.1066192](https://doi.org/10.1126/science.1066192)].
- [12] S. D. Suk, S. Y. Lee, S. M. Kim et al., "High performance 5nm radius Twin Silicon Nanowire MOSFET (TSNWFET): fabrication on bulk si wafer, characteristics, and reliability." *IEDM Technical Digest, IEEE International* (2005) [[doi:10.1109/iedm.2005.1609453](https://doi.org/10.1109/iedm.2005.1609453)].
- [13] R. Könenkamp, R. C. Word, C. Schlegel, "Vertical nanowire light-emitting diode." *Applied Physics Letters* 85, 6004-6006 (2004) [[doi:10.1063/1.1836873](https://doi.org/10.1063/1.1836873)].

- [14] F. Qian, S. Gradečak, Y. Li et al., "Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes." *Nano Letters* 5, 2287-2291 (2005) [[doi:10.1021/nl051689e](https://doi.org/10.1021/nl051689e)].
- [15] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara et al., "GaAs/AlGaAs core multishell nanowire-based light-emitting diodes on Si." *Nano Letters* 10, 1639-1644 (2010) [[doi:10.1021/nl9041774](https://doi.org/10.1021/nl9041774)].
- [16] E. Garnett, P. Yang, "Light trapping in silicon nanowire solar cells." *Nano Letters* 10, 1082-1087 (2010) [[doi:10.1021/nl100161z](https://doi.org/10.1021/nl100161z)].
- [17] E. C. Garnett, M. L. Brongersma, Y. Cui et al., "Nanowire solar cells." *Annual Review of Materials Research* 41, 269-295 (2011) [[doi:10.1146/annurev-matsci-062910-100434](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100434)].
- [18] J. Chen, B. J. Wiley, Y. Xia, "One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications." *Langmuir* 23, 4120-4129 (2007) [[doi:10.1002/chin.200728193](https://doi.org/10.1002/chin.200728193)].
- [19] L. Samuelson, "Self-forming nanoscale devices." *Materials Today* 6, 22-31 (2003) [[doi:10.1016/S1369-7021\(03\)01026-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)01026-5)].
- [20] T. Ito, S. Okazaki, "Pushing the limits of lithography." *Nature* 406, 1027-1031 (2000) [[doi:10.1038/35023233](https://doi.org/10.1038/35023233)].
- [21] R. S. Wagner, W. C. Ellis, "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth." *Applied Physics Letters* 4, 5 (1964) [[doi:10.1063/1.1753975](https://doi.org/10.1063/1.1753975)].
- [22] C. Gutsche, I. Regolin, K. Blekker et al., "Controllable p-type doping of GaAs nanowires during vapor-liquid-solid growth." *Journal of Applied Physics* 105, 024305 (2009) [[doi:10.1063/1.3065536](https://doi.org/10.1063/1.3065536)].
- [23] V. S. Bernhard, "Entwicklung eines MOCVD-UHV-Transfersystems für die Präparation und Analyse von Halbleitergrenzflächen." *Dissertation*, Technische Universität Berlin (1999).
- [24] H. M. Manasevit, "The use of metalorganics in the preparation of semiconductor materials: Growth on insulating substrates." *Journal of Crystal Growth* 13 (1972): 306-314 [[doi:10.1016/0022-0248\(72\)90175-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90175-3)].
- [25] H. M. Manasevit, "Single-crystal gallium arsenide on insulating substrates." *Applied Physics Letters* 12, 156-159 (1968) [[doi:10.1063/1.1651934](https://doi.org/10.1063/1.1651934)].
- [26] C. E. Morosanu, "Thin films by chemical vapour deposition." *Elsevier* (1990), ISBN: 9780444988010 [[doi:10.1016/b978-0-444-98801-0.50013-6](https://doi.org/10.1016/b978-0-444-98801-0.50013-6)].
- [27] G. B. Stringfellow, "Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice." *Academic Press*, 1-16 (1999) [[doi:10.1016/b978-012673842-1/50004-1](https://doi.org/10.1016/b978-012673842-1/50004-1)].
- [28] T. Hannappel, S. Visbeck, L. Töben et al., "Apparatus for investigating metalorganic chemical vapor deposition-grown semiconductors with ultrahigh-vacuum based techniques." *Review of Scientific Instruments* 75, 1297-1304 (2004) [[doi:10.1063/1.1711148](https://doi.org/10.1063/1.1711148)].
- [29] A. Einstein, "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt." *Annalen der Physik* 322, 132-148 (1905) [[doi:10.1002/andp.19053220607](https://doi.org/10.1002/andp.19053220607)].

- [30] M. P. Seah, W. A. Dench, "Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids." *Surface and Interface Analysis* 1, 2-11(1979) [[doi:10.1002/sia.740010103](https://doi.org/10.1002/sia.740010103)].
- [31] H. Döscher, S. Brückner, T. Hannappel, "Investigation of oxide removal from Si (100) substrates in dependence of the MOVPE process gas ambient." *Journal of Crystal Growth* 318, 563-569 (2011) [[doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.11.087](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.11.087)].
- [32] H. Döscher, P. Kleinschmidt, T. Hannappel, "Atomic surface structure of Si (100) substrates prepared in a chemical vapor environment." *Applied Surface Science* 257, 574-580 (2010) [[doi:10.1016/j.apsusc.2010.07.035](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.035)].
- [33] H. Döscher, A. Dobrich, S. Brückner et al., "Si (100) surfaces in a hydrogen-based process ambient." *Applied Physics Letters* 97, 151905 (2010) [[doi:10.1063/1.3497992](https://doi.org/10.1063/1.3497992)].
- [34] H. Döscher, T. Hannappel, B. Kunert et al., "In situ verification of single-domain III-V on Si (100) growth via metal-organic vapor phase epitaxy." *Applied Physics Letters* 93, 172110 (2008) [[doi:10.1063/1.3009570](https://doi.org/10.1063/1.3009570)].
- [35] S. Brückner, E. Barrigón, O. Supplie et al., "Ge (100) surfaces prepared in vapor phase epitaxy process ambient." *physica status solidi - Rapid Research Letters* 6, 178-180 (2012) [[doi:10.1002/pssr.201206028](https://doi.org/10.1002/pssr.201206028)].
- [36] J. W. Niemantsverdriet, "Spectroscopy in catalysis." *John Wiley & Sons* (2007), ISBN: 9783527316519 [[doi:10.1002/9783527611348](https://doi.org/10.1002/9783527611348)].
- [37] N. Stojilovic, "Why can't we see hydrogen in x-ray photoelectron spectroscopy?" *Journal of Chemical Education* 89, 1331-1332 (2012) [[doi:10.1021/ed300057j](https://doi.org/10.1021/ed300057j)].
- [38] A. Dobrich, "Wasserstoffbindungen an Silizium-Halbleiteroberflächen aus MOCVD-Präparation." *Diplomarbeit*, Freie Universität Berlin (2009).
- [39] J. Dechant, "IR- Spektroskopie, Eine Einführung." *Acta Polymerica* 36, 68 (1985) [[doi:10.1002/actp.1985.010360121](https://doi.org/10.1002/actp.1985.010360121)].
- [40] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber et al., "Tunneling through a controllable vacuum gap." *Applied Physics Letters* 40, 178-180 (1982) [[doi:10.1063/1.92999](https://doi.org/10.1063/1.92999)].
- [41] C. J. Chen, "Introduction to scanning tunneling microscopy." *Oxford University Press* (1993) [[doi:10.1093/acprof:oso/9780199211500.001.0001](https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199211500.001.0001)].
- [42] A. Kraus, "Präparation und Charakterisierung von Nanostrukturen mittels Rastertunnelmikroskopie auf Si (111)." *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2002).
- [43] J. Tersoff, D. R. Hamann, "Theory of the scanning tunneling microscope." *Springer Netherlands*, 59-67 (1985), ISBN: 9780199211500 [[doi:10.1007/978-94-011-1812-5_5](https://doi.org/10.1007/978-94-011-1812-5_5)].
- [44] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, "Atomic Force Microscope." *Physical Review Letters* 56, 930 (1986) [[doi:10.1103/physrevlett.56.930](https://doi.org/10.1103/physrevlett.56.930)].
- [45] J. Johansson, L. S. Karlsson, C. P. T. Svensson et al., "Structural properties of <111>B-oriented III-V nanowires." *Nature Materials* 5, 574-580 (2006) [[doi:10.1038/nmat1677](https://doi.org/10.1038/nmat1677)].

- [46] S. Brückner, H. Döscher, P. Kleinschmidt et al., "In situ investigation of hydrogen interacting with Si (100)." *Applied Physics Letters* 98, 211909 (2011) [[doi:10.1063/1.3593195](https://doi.org/10.1063/1.3593195)].
- [47] O. Supplie, S. Brückner, O. Romanyuk et al., "Atomic scale analysis of the GaP/Si (100) heterointerface by in situ reflection anisotropy spectroscopy and ab initio density functional theory." *Physical Review B* 90, 235301 (2014) [[doi:10.1103/physrevb.90.235301](https://doi.org/10.1103/physrevb.90.235301)].
- [48] S. Brückner, H. Döscher, P. Kleinschmidt et al., "Anomalous double-layer step formation on Si (100) in hydrogen process ambient." *Physical Review B* 86, 195310 (2012) [[doi:10.1103/physrevb.86.195310](https://doi.org/10.1103/physrevb.86.195310)].
- [49] H. Ibach, J. E. Rowe, "Hydrogen adsorption and surface structures of silicon." *Surface Science* 43, 481-492 (1974) [[doi:10.1016/0039-6028\(74\)90271-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(74)90271-4)].
- [50] F. Owman, P. Mårtensson, "STM study of Si (111) 1×1-H surfaces prepared by in situ hydrogen exposure." *Surface Science* 303, 367-372 (1994) [[doi:10.1016/0039-6028\(94\)90772-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90772-2)].
- [51] M. Dürr, U. Höfer, "Dissociative adsorption of molecular hydrogen on silicon surfaces." *Surface Science Reports* 61, 465-526 (2006) [[doi:10.1016/j.surfrep.2006.08.002](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2006.08.002)].
- [52] S. Sato, I. Mizushima, K. Miyano et al., "Defects induced by carbon contamination in low-temperature epitaxial silicon films grown with monosilane." *Japanese Journal of Applied Physics* 44, 1169 (2005) [[doi:10.1143/jjap.44.1169](https://doi.org/10.1143/jjap.44.1169)].
- [53] G. J. Pietsch, "Hydrogen on Si: Ubiquitous surface termination after wet-chemical processing." *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 60, 347-363 (1995) [[doi:10.1007/s003390050112](https://doi.org/10.1007/s003390050112)].
- [54] A. Ishizaka, Y. Shiraki, "Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE." *Journal of The Electrochemical Society* 133, 666-671 (1986) [[doi:10.1149/1.2108651](https://doi.org/10.1149/1.2108651)].
- [55] P. Jakob, Y. J. Chabal, "Chemical etching of vicinal Si (111): Dependence of the surface structure and the hydrogen termination on the pH of the etching solutions." *The Journal of Chemical Physics* 95, 2897-2909 (1991) [[doi:10.1063/1.460892](https://doi.org/10.1063/1.460892)].
- [56] K. Skorupska, C. Pettenkofer, S. Sadewasser et al., "Electronic and morphological properties of the electrochemically prepared step bunched silicon (111) surface." *physica status solidi (b)* 248, 361-369 (2011) [[doi:10.1002/pssb.201046454](https://doi.org/10.1002/pssb.201046454)].
- [57] H. Döscher, A. Dobrich, S. Brückner et al., "Si (100) surfaces in a hydrogen-based process ambient." *Applied Physics Letters* 97, 151905 (2010) [[doi:10.1063/1.3497992](https://doi.org/10.1063/1.3497992)].
- [58] J. J. Yeh, I. Lindau, "Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$." *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 32, 1-155 (1985) [[doi:10.1016/0092-640x\(85\)90016-6](https://doi.org/10.1016/0092-640x(85)90016-6)].
- [59] N. Chetty, R. M. Martin, "GaAs (111) and (111) surfaces and the GaAs/AlAs (111) heterojunction studied using a local energy density." *Physical Review B* 45, 6089 (1992) [[doi:10.1103/physrevb.45.6089](https://doi.org/10.1103/physrevb.45.6089)].

- [60] I. Miccoli, P. Prete, F. Marzo et al., "Synthesis of vertically- aligned GaAs nanowires on GaAs/(111)Si hetero-substrates by metalorganic vapour phase epitaxy." *Crystal Research and Technology* 46, 795-800 (2011) [doi:10.1002/crat.201000711].
- [61] E. I. Givargizov, "Fundamental aspects of VLS growth." *Journal of Crystal Growth* 31, 20-30 (1975) [doi:10.1016/b978-1-4831-9854-5.50006-9].
- [62] H. Döscher, T. Hannappel, "In situ reflection anisotropy spectroscopy analysis of heteroepitaxial GaP films grown on Si (100)." *Journal of Applied Physics* 107, 123523 (2010) [doi:10.1063/1.3357391].
- [63] A. Paszuk, S. Brückner, M. Steidl et al., "Controlling the polarity of metalorganic vapor phase epitaxy-grown GaP on Si (111) for subsequent III-V nanowire growth." *Applied Physics Letters* 106, 231601 (2015) [doi:10.1063/1.4922275].
- [64] S. Y. Tong, G. Xu, W. Y. Hu et al., "Vacancy buckling model for the (111) surface of III-V compound semiconductors." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena* 3, 1076-1078 (1985) [doi:10.1116/1.583054].
- [65] M. Miyao, R. Goto, T. Sukegawa et al., "Cleaning of GaP surface by forming oxide film." *Surface Science* 71, 148-154 (1978) [doi:10.1016/0039-6028(78)90321-7].
- [66] Y. R. Xing, W. Ranke, "UPS study of oxygen chemisorption on the GaP (111) surface." *Surface Science Letters* 167, 171-174 (1986) [doi:10.1016/0039-6028(86)90775-2].
- [67] H. Y. Xiao, X. K. Lu, G. S. Dong et al., "Surface adsorption properties of GaP (-1-1-1) studied by XPS, UPS and HREELS." *Physica Scripta* 41, 1037 (1990) [doi:10.1088/0031-8949/41/6/073].
- [68] A. U. M. Rae, "Low energy electron diffraction study of the polar {111} surfaces of GaAs and GaSb." *Surface Science* 4, 247-264 (1966) [doi:10.1016/0039-6028(66)90005-7].
- [69] M. A. Olmstead, R. D. Bringans, R. I. G. Uhrberg et al., "Arsenic overlayer on Si (111): Removal of surface reconstruction." *Physical Review B* 34, 6041 (1986) [doi:10.1103/physrevb.34.6041].
- [70] P. Hashemi, L. Gomez, J. L. Hoyt, "Gate-all-around n-MOSFETs with uniaxial tensile strain-induced performance enhancement scalable to sub-10-nm nanowire diameter." *IEEE Electron Device Letters* 30, 401-403 (2009) [doi:10.1109/led.2009.2013877].
- [71] H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan et al., "Twin-free uniform epitaxial GaAs nanowires grown by a two-temperature process." *Nano Letters* 7, 921-926 (2007) [doi:10.1021/nl062755v].
- [72] I. Regolin, "Wachstum von Nanodrähten mittels der metallorganischen Gasphasenepitaxie." *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen (2010).
- [73] M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, A. I. Persson et al., "Probing of individual semiconductor nanowhiskers by TEM-STM." *Microscopy and Microanalysis* 10, 41-46 (2004) [doi:10.1017/s1431927604040176].
- [74] V. Cherepanov, P. Coenen, B. Voigtländer, "A nanopositioner for scanning probe microscopy: The KoalaDrive." *Review of Scientific Instruments* 83, 023703 (2012) [doi:10.1063/1.3681444].

- [75] B. Voigtländer, "Scanning probe microscopy." *Wiley-VCH*, 279-347 (2015), ISBN: 9783662452394 [doi:10.1007/978-3-662-45240-0].
- [76] J. P. Ibe, P. P. Bey Jr., S. L. Brandow et al., "On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 8, 3570-3575 (1990) [doi:10.1116/1.576509].
- [77] I. Ekvall, E. Wahlström, D. Claesson et al., "Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM." *Measurement Science and Technology* 10, 11-18 (1999) [doi:10.1088/0957-0233/10/1/006].
- [78] S. Korte, "Ladungstransport durch Graphenschichten und GaAs-Nanodrähte untersucht mit einem Multispitzen-Rastertunnelmikroskop." *Dissertation*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (2014).
- [79] V. Cherepanov, E. Zubkov, H. Junker et al., "Ultra compact multitip scanning tunneling microscope with a diameter of 50 nm." *Review of Scientific Instruments* 83, 033707 (2012) [doi:10.1063/1.3694990].
- [80] Y. Calahorra, D. Ritter, "Surface depletion effects in semiconducting nanowires having a non-uniform radial doping profile." *Journal of Applied Physics* 114, 124310 (2013) [doi:10.1063/1.4823517].
- [81] I. Kimukin, M. S. Islam, R. S. Williams, "Surface depletion thickness of p-doped silicon nanowires grown using metal-catalysed chemical vapour deposition." *Nanotechnology* 17, 240-245 (2006) [doi:10.1088/0957-4484/17/11/s03].
- [82] B. S. Simpkins, M. A. Mastro, C. R. Eddy Jr. et al., "Surface depletion effects in semiconducting nanowires." *Journal of Applied Physics* 103, 104313 (2008) [doi:10.1063/1.2932072].
- [83] S. M. Sze, K. K. Ng, "Physics of semiconductor devices." *John Wiley & Sons* (2006), ISBN: 9780471143239 [doi:10.1002/0470068329].
- [84] C. Hilsum, "Simple empirical relationship between mobility and carrier concentration." *Electronics Letters* 10, 259-260 (1974) [doi:10.1049/el:19740205].
- [85] A. C. E. Chia, R. R. LaPierre, "Electrostatic model of radial pn junction nanowires." *Journal of Applied Physics* 114, 074317 (2013) [doi:10.1063/1.4818958].
- [86] A. C. E. Chia, R. R. LaPierre, "Analytical model of surface depletion in GaAs nanowires." *Journal of Applied Physics* 112, 063705 (2012) [doi:10.1063/1.4752873].
- [87] M. T. Piel, B. Böse, "Substratanschlusswiderstand von Galliumarsenid Nanodrähten." *Bachelor Projektarbeit*, Universität Duisburg-Essen (2014).
- [88] M. Pristovsek, "Fundamental growth processes on different gallium arsenide surfaces in metal-organic vapor phase epitaxy." *Dissertation*, Technische Universität Berlin (2001).
- [89] S. Korte, M. Steidl, W. Prost et al., "Resistance and dopant profiling along freestanding GaAs nanowires." *Applied Physics Letters* 103, 143104 (2013) [doi:10.1063/1.4823547].

- [90] V. Schmidt, H. Riel, S. Senz et al., "Realization of a silicon nanowire vertical surround-Gate-field-effect transistor." *Small* 2, 85-88 (2006) [doi:10.1002/sml.200500181].
- [91] J. Goldberger, A. I. Hochbaum, R. Fan et al., "Silicon vertically integrated nanowire field effect transistors." *Nano Letters* 6, 973-977 (2006) [doi:10.1021/nl060166j].
- [92] Y. Kanemitsu, "Light emission from porous silicon and related materials." *Physics Reports* 263, 1-91 (1995) [doi:10.1016/0370-1573(95)00021-4].
- [93] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado et al., "Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires." *Nature* 451, 163-167 (2008) [doi:10.1038/nature06381].
- [94] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa et al., "Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources." *Nature* 449, 885-889 (2007) [doi:10.1038/nature06181].
- [95] Y. Cui, Q. Wei, H. Park et al., "Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species." *Science* 293, 1289-1292 (2001) [doi:10.1126/science.1062711].
- [96] S. W. Chang, J. Oh, S. T. Boles et al., "Fabrication of silicon nanopillar-based nanocapacitor arrays." *Applied Physics Letters* 96, 153108 (2010) [doi:10.1063/1.3374889].
- [97] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu et al., "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires." *Nature Nanotechnology* 3, 31-35 (2008) [doi:10.1038/nnano.2007.411].
- [98] L. Canham, "Handbook of porous silicon." *Springer* (2014), ISBN: 9783319045085 [doi:10.1007/978-3-319-04508-5].
- [99] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers." *Applied Physics Letters* 57, 1046-1048 (1990) [doi:10.1063/1.103561].
- [100] A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski et al., "Current-induced light emission from a porous silicon device." *IEEE Electron Device Letters* 12, 691-692 (1991) [doi:10.1109/55.116957].
- [101] A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott, "The structural and luminescence properties of porous silicon." *Journal of Applied Physics* 82, 909-965 (1997) [doi:10.1063/1.366536].
- [102] B. Hamilton, "Porous silicon." *Semiconductor Science and Technology* 10, 1187 (1995) [doi:10.1088/0268-1242/10/9/001].
- [103] W. Lang, P. Steiner, F. Kozlowski, "Porous silicon electroluminescent devices." *Journal of Luminescence* 57, 341-349 (1993) [doi:10.1016/0022-2313(93)90152-d].
- [104] L. T. Canham, T. I. Cox, A. Loni et al., "Electroluminescent device comprising porous silicon." *U.S. Patent* No. 6,380,550 (2002).
- [105] G. Chung, "Manufacturing method of light-emitting diode." *U.S. Patent* No. 5,908,303 (1999).
- [106] C. C. Yeh, K. Y. J. Hsu, L. K. Samanta et al., "Study on the photoconductivity characteristics of porous Si." *Applied Physics Letters* 62, 1617-1619 (1993) [doi:10.1063/1.108604].

- [107] H. Han, Z. Huang, W. Lee, "Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications." *Nanotoday* 9, 271-304 (2014) [\[doi:10.1016/j.nantod.2014.04.013\]](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.04.013).
- [108] X. Li, P. W. Bohn, "Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon." *Applied Physics Letters* 77, 2572-2574 (2000) [\[doi:10.1063/1.1319191\]](https://doi.org/10.1063/1.1319191).
- [109] C. Chartier, S. Bastide, C. Lévy-Clément, "Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂." *Electrochimica Acta* 53, 5509-5516 (2008) [\[doi:10.1016/j.electacta.2008.03.009\]](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.009).
- [110] K. Q. Peng, J. J. Hu, Y. J. Yan et al., "Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles." *Advanced Functional Materials* 16, 387-394 (2006) [\[doi:10.1002/adfm.200500392\]](https://doi.org/10.1002/adfm.200500392).
- [111] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner et al., "ChemInform Abstract: Metal-assisted chemical etching of silicon: a review." *ChemInform* 42, 1522-2667 (2011) [\[doi:10.1002/chin.201114223\]](https://doi.org/10.1002/chin.201114223).
- [112] R. Ji, M. Hornung, M. A. Verschuuren et al., "UV enhanced substrate conformal imprint lithography (UV-SCIL) technique for photonic crystals patterning in LED manufacturing." *Microelectronic Engineering* 87, 963-967 (2010) [\[doi:10.1016/j.mee.2009.11.134\]](https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.11.134).
- [113] M. B. Chorin, F. Möller, F. Koch, "Band alignment and carrier injection at the porous-silicon–crystalline-silicon interface." *Journal of Applied Physics* 77, 4482-4488 (1995) [\[doi:10.1063/1.359443\]](https://doi.org/10.1063/1.359443).
- [114] V. Lehmann, "Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications." *Wiley-VCH* (2002), ISBN: 9783527293216 [\[doi:10.1002/3527600272\]](https://doi.org/10.1002/3527600272).
- [115] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan et al., "Electrochemical deposition of metals onto silicon." *Journal of Physics D: Applied Physics* 31, 1927-1949 (1998) [\[doi:10.1088/0022-3727/31/16/001\]](https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/16/001).
- [116] D. Wang, R. Ji, S. Du et al., "Ordered arrays of nanoporous silicon nanopillars and silicon nanopillars with nanoporous shells." *Nanoscale Research Letters* 8, 42 (2013) [\[doi:10.1186/1556-276x-8-42\]](https://doi.org/10.1186/1556-276x-8-42).
- [117] M. N. Islam, S. K. Ram, S. Kumar, "Band edge discontinuities and carrier transport in c-Si/porous silicon heterojunctions." *Journal of Physics D: Applied Physics* 40, 5840-5846 (2007) [\[doi:10.1088/0022-3727/40/19/007\]](https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/19/007).
- [118] W. H. Lee, C. Lee, Y. H. Kwon et al., "Deep level defects in porous silicon." *Solid State Communications* 113, 519-522 (2000) [\[doi:10.1016/s0038-1098\(99\)00523-2\]](https://doi.org/10.1016/s0038-1098(99)00523-2).
- [119] V. L. Rideout, "A review of the theory and technology for ohmic contacts to group III-V compound semiconductors." *Solid-State Electronics* 18, 541-550 (1975) [\[doi:10.1016/0038-1101\(75\)90031-3\]](https://doi.org/10.1016/0038-1101(75)90031-3).
- [120] G. B. Amisola, R. Behrensmeier, J. M. Galligan et al., "Scanning probe microscopy and scanning tunneling spectroscopy of porous silicon." *Applied Physics Letters* 61, 2595-2597 (1992) [\[doi:10.1063/1.108138\]](https://doi.org/10.1063/1.108138).
- [121] R. C. Anderson, R. S. Muller, C. W. Tobias, "Investigations of the electrical properties of porous silicon." *Journal of The Electrochemical Society* 138, 3406-3411 (1991) [\[doi:10.1149/1.2085423\]](https://doi.org/10.1149/1.2085423).

- [122] P. M. Fauchet, "The integration of nanoscale porous silicon light emitters: materials science, properties, and integration with electronic circuitry." *Journal of Luminescence* 80, 53-64 (1998) [[doi:10.1016/s0022-2313\(98\)00070-2](https://doi.org/10.1016/s0022-2313(98)00070-2)].
- [123] Y. Abdi, J. Derakhshandeh, P. Hashemi et al., "Light-emitting nano-porous silicon structures fabricated using a plasma hydrogenation technique." *Materials Science and Engineering: B* 124, 483-487 (2005) [[doi:10.1016/j.mseb.2005.08.090](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.08.090)].
- [124] L. Pavesi, R. Guardini, "Porous silicon: Silicon quantum dots for photonic applications." *Brazilian Journal of Physics* 26, 151-162 (1996).
- [125] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials." *Surface and Interface Analysis* 11, 577-589 (1988) [[doi:10.1002/sia.740111107](https://doi.org/10.1002/sia.740111107)].
- [126] B. Remaki, C. Populaire, V. Lysenko et al., "Electrical barrier properties of meso-porous silicon." *Materials Science and Engineering B* 101, 313-317(2003) [[doi:10.1016/s0921-5107\(02\)00731-6](https://doi.org/10.1016/s0921-5107(02)00731-6)].

Veröffentlichungen

Publikationen:

- [1] S. Korte, M. Steidl ... W. Zhao et al., "Resistance and dopant profiling along freestanding GaAs nanowires." *Applied Physics Letters* 103, 143104 (2013) [[doi:10.1063/1.4823547](https://doi.org/10.1063/1.4823547)].
- [2] W. Zhao, M. Steidl, A. Paszuk et al., "Analysis of the Si (111) surface prepared in chemical vapor ambient for subsequent III-V heteroepitaxy." *Applied Surface Science* 392, 1043-1048 (2017) [[doi:10.1016/j.apsusc.2016.09.081](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.081)].
- [3] A. Paszuk, S. Brückner, M. Steidl, W. Zhao et al., "Controlling the polarity of metalorganic vapor phase epitaxy-grown GaP on Si (111) for subsequent III-V nanowire growth." *Applied Physics Letters* 106, 231601 (2015) [[doi:10.1063/1.4922275](https://doi.org/10.1063/1.4922275)].

Proceeding:

- [1] M. Steidl, A. Paszuk, W. Zhao et al., "MOVPE-preparation of Si (111) surfaces for III-V nanowire growth." *25th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, International Conference on. IEEE* (2013).

Ausgewählte Konferenzbeiträge:

- [1] W. Zhao, J. Luczak, P. Kleinschmidt et al., "Double layer steps on Silicon(100) prepared in H₂ ambient." *Deutsche Physikalische Gesellschaft, Jahrestagung* (2012).
- [2] W. Zhao, M. Steidl, A. Paszuk et al., "MOVPE preparation of Si(111) surfaces for III-V nanowire solar cells." *Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung e.V.* (2013).
- [3] W. Zhao, A. Paszuk, M. Steidl et al., "MOVPE-prepared Si(111) substrates for III-V nanowire growth." *15th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy* (2013).
- [4] W. Zhao, M. Steidl, S. Korte et al., "Electrical characterization of freestanding Zn-doped GaAs nanowires using a multitip STM." *Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung e.V.* (2013).
- [5] W. Zhao, A. Paszuk, M. Steidl et al., "Surface characterization of MOVPE prepared Si(111) substrates for III-V nanowire solar cells." *Deutsche Physikalische Gesellschaft, Jahrestagung* (2013).
- [6] W. Zhao, M. Steidl, S. Korte et al., "Investigation of the Electrical Properties of Freestanding Zn-doped GaAs Nanowires by a Multitip STM." *The 1st International Conference & 3th International MacroNano-Colloquium on the Challenges and Perspectives of Functional Nanostructures* (2014).
- [7] W. Zhao, A. Paszuk, M. Steidl et al., "Surface characterization of arsenic terminated Si(111) substrates pre-pared in MOVPE for III-V nanowire solar cells." *Deutsche Physikalische Gesellschaft, Jahrestagung* (2014).

Danksagung

Die Bearbeitungen zum Thema der vorliegenden Dissertation erfolgten am Institut für Physik der TU Ilmenau unter der Leitung und Betreuung von Herrn Professor Dr. Thomas Hannappel. Ihm gilt mein herzlicher Dank für die freundliche Vergabe des hochinteressanten Themas und die Bereitstellung des Arbeitsplatzes als wissenschaftlicher Mitarbeiter. Darüber hinaus verdanke ich ihm jede hilfreiche, erdenkliche Unterstützung und viele anregende Diskussionen.

Herrn Peter Kleinschmidt möchte ich auch besonders danken. Jederzeit gewährte er mir bei der Planung, Durchführung und Auswertung der vorliegenden Arbeit seinen außerordentlich kompetenten Rat und seine Hilfe. Jede Phase dieser Arbeit wurde von ihm intensiv und professionell begleitet.

Bei Prof. Voigtländer und Herrn Stefan Korte möchte ich mich ganz besonders für ihr jederzeit tatkräftiges und herzliches Entgegenkommen bedanken. In hervorragender Weise brachten sie mir systematisch die Inbetriebnahme der MTSTM-Anlage bei und halfen mir sachkundig bei der Diskussion der Ergebnisse.

Besonderen Dank auch an die gesamte Arbeitsgruppe, allen voran Agnieszka Paszuk, Matthias Steidl, Andreas Nägelein und Christian Koppka, für die kollegiale Arbeitsatmosphäre, viele wertvolle Anregungen und vertrauensvolle Zusammenarbeit, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Herrn Biester und Herrn Müller danke ich aufrichtig für ihre hervorragende Unterstützung und ihre ständige Hilfsbereitschaft bei der Durchführung der etwas kniffligen Versuche. Auf jede Situation gab es sofortige und hilfreiche Maßnahmen sowie Lösungen.

Für die Übernahme des Gutachtens bin ich ebenfalls Professor Kirschok und Dr. Werner Prost dankbar.

Bei meiner Familie möchte ich mich ganz besonders herzlich bedanken für die liebevolle und vielseitige Unterstützung während meiner Dissertation, ohne die diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre.

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Dissertation selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ilmenau, den _____ (Unterschrift)

